



TITLE:

Fe-Ni系インバー合金の高強度化に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中間, 一夫

CITATION:

中間, 一夫. Fe-Ni系インバー合金の高強度化に関する研究. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18276>

RIGHT:

Fe-Ni 系インバー合金の高強度化に関する研究

2014 年

中間 一夫

目次

	ページ
第一章 序論	1
1.1 高強度インバー合金開発の背景	1
1.2 送電線用高強度インバー合金に要求される特性	2
1.3 従来の高強度インバー合金の開発例	3
1.4 Fe-Ni 系インバー合金に関するこれまでの研究	4
1.5 本研究の目的と構成	6
第二章 引抜-時効処理を行った Fe-36wt%Ni インバー合金の強度，熱膨張その他諸特性に及ぼす C, V の影響	11
2.1 緒言	11
2.2 実験方法	12
2.2.1 供試材	12
2.2.2 機械的性質	12
2.2.3 熱膨張特性	13
2.2.4 磁気特性	13
2.3 結果および考察	15
2.3.1 機械的性質に及ぼす引抜-時効処理および C, V の影響	15
2.3.2 熱膨張特性に及ぼす引抜-時効処理および C, V の影響	17
2.3.3 磁気特性に及ぼす引抜-時効処理および C, V の影響	20
2.4 結言	22
第三章 引抜-時効処理を行った Fe-36wt%Ni インバー合金の格子欠陥およびミクロ組織と熱膨張への影響	26

3 . 1	緒言	26
3 . 2	実験方法	27
3 . 2 . 1	供試材	27
3 . 2 . 2	陽電子寿命	27
3 . 2 . 3	組織観察	29
3 . 2 . 4	磁気特性	30
3 . 3	結果および考察	31
3 . 3 . 1	格子欠陥に及ぼす引抜-時効処理および C, V の影響	31
3 . 3 . 2	ミクロ組織および析出物	35
3 . 3 . 3	500 近傍時効材の熱膨張上昇について	42
3 . 3 . 4	引抜材の熱膨張低下について	52
3 . 4	結言	54
第四章	Fe-36wt%Ni-0.2wt%C インバー合金の硬さに及ぼす析出炭化物 の影響	58
4 . 1	緒言	58
4 . 2	実験方法	60
4 . 2 . 1	供試材	60
4 . 2 . 2	硬さ	61
4 . 2 . 3	熱膨張特性	61
4 . 2 . 4	炭化物観察	61
4 . 3	結果および考察	64
4 . 3 . 1	硬さおよび熱膨張特性に及ぼす Ti, V, Zr, Nb, Ta, Cr の影響	64
4 . 3 . 2	熱膨張特性に及ぼす Ti, V, Zr, Nb, Cr の影響	68
4 . 3 . 3	炭化物形態	71
4 . 4	結言	87

第五章	インバー合金の高強度化の指針	89
5 . 1	緒言	89
5 . 2	実験方法	91
5 . 2 . 1	供試材	91
5 . 2 . 2	機械的性質	92
5 . 2 . 3	熱膨張特性	92
5 . 2 . 4	磁気特性	92
5 . 2 . 5	陽電子寿命	92
5 . 2 . 6	組織観察	92
5 . 3	結果および考察	93
5 . 3 . 1	機械的性質に及ぼす引抜-時効処理 ,V,Ti,Cr 複合添加及び C 増加の影響	93
5 . 3 . 2	熱膨張特性に及ぼす引抜-時効処理及び Ni 低減の影響	94
5 . 3 . 3	炭化物形態に及ぼす引抜-時効処理及び V,Ti,Cr 複合添加の影響	98
5 . 4	結言	107
第六章	総括	110
参考論文		112
謝辞		113

第一章 序論

1.1 高強度インバー合金開発の背景

Fe-Ni合金において、特に質量%でNiが約36%の組成において常温付近における熱膨張係数が最も低くなることが知られている¹⁾。熱膨張係数が小さい合金はインバー合金として知られており、Fe-36%Ni合金は代表的なインバー合金の一つである。このような低熱膨張特性を利用し、Fe-Ni系インバー合金やその改良合金は、精密制御機器等に用いられている²⁾。

Fe-36%Ni合金は、強度が不十分であり、合金元素の添加や塑性加工との組み合わせにより高強度化して構造用強度部材として使用されることがある。その一例として、架空送電線への応用³⁻⁵⁾がある。架空送電線は、電線を鉄塔間に張る強度を確保するために高強度の芯線を中心部に、その周りに電導率の高いアルミ合金導体を配置した構造となっている。インバー合金は芯線に用いられ、送電時の電線温度上昇に伴う電線の垂れ下がり抑制に役立っている。また、芯線には、使用時の強風、積雪、振動による捻じれや曲がりに耐えうる延性も必要である。インバー合金製芯線は、線材引抜加工と熱処理の組み合わせにより製造される⁵⁾。芯線の強度は、引抜加工時に付与された歪みと、熱処理時の過飽和固溶体からの析出により強化される。良好な強度 - 延性バランスを確保するためには、合金成分や製造工程等の適正な設計が重要になってくる。

また、熱膨張も合金成分や製造条件の影響を強く受ける特性である。Fe-Ni系やその他のインバー合金の熱膨張係数は、合金元素の種類と量により変化すること^{6,7)}、冷間加工により小さくなること⁸⁻¹¹⁾、加工後の熱処理により大きくなること^{8,10,12)}が知られている。送電線用インバー合金線には、通常、高強度化のため合金元素が添加されており、製造工程において引抜加工と熱処理を受けるため、これらの影響を明らかにすることは、芯線製品の特性向上および品質管理の面で工業上も価値が高い。

現在使用されている架空送電線用インバー合金線の強度は、同用途向け鋼線と同じ

かやや低い程度にとどまっている⁵⁾。インバー合金線を更に高強度化できれば、適用可能な線路範囲が広がるほか、比強度増大による軽量化や鉄塔を含む送電線路建設コストの低下など、設計自由度や経済性においてメリットが大きいと考えられる。このような状況の下、また今後予想される世界的電力需要増加への対応のため、従来のインバー合金線の強度を上回る高強度材が求められている。

1.2 送電線用高強度インバー合金に要求される特性

Figure 1.1 に架空送電線断面の模式図を示す。インバー合金線は中央の芯線に用いられ、その周囲には導体として耐熱アルミ合金が配置される。導体の強度は低いため、芯線は強度部材としての役割を担い、例えばアルミ覆インバー合金線では $95 \sim 105 \text{ kgf/mm}^2$ ($930 \sim 1030 \text{ N/mm}^2$) の強度が最小引張強さとして規定されている¹³⁾。送電線にかかる荷重には、それ自体の重量だけでなく、自然環境に伴う負荷もある。使用時に強風、積雪あるいは振動が生じると、荷重の増加や捻じれ又は曲がりの変形応力が作用する。このような場合に備え、アルミ覆インバー合金線には、最小伸びや最小捻り回数等が定められている¹³⁾。

また、温度の上昇による送電線の垂れ下がり量を弛度というが、インバー合金線を用いた送電線の弛度は従来の鋼線を用いた送電線より低く、これがインバー電線の最大の特長である。アルミ覆インバー合金線の弛度は、電流量を2倍に増やして電線温度が 230°C に達しても鋼線と同程度である¹³⁾。即ち、電流量倍増のためには、熱膨張係数をアルミ覆状態で $3.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下にする必要がある。

先述のように、現在のインバー合金線の強度は鋼線と比べてやや低く、延性や熱膨張特性を維持しつつ、高強度化を図るのが課題である。また、工業製品としては価格も重要な因子であり、原料コストの高い合金の添加はできるだけ少ない方が望ましい。

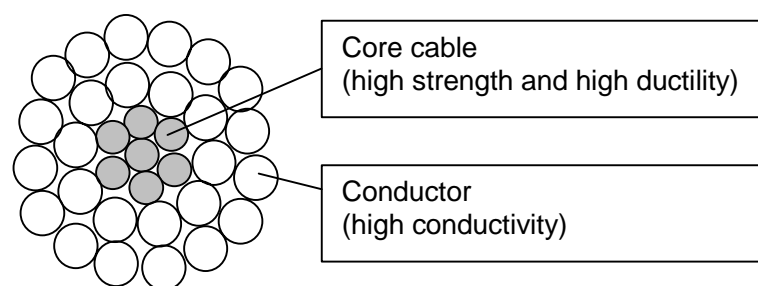


Figure 1.1 Cross-sectional schematic of overhead power transmission line.

1.3 従来の高強度インバー合金の開発例

送電線芯線への適用を目的とした高強度インバー合金の開発については幾つか事例がある。Sasakiら^{4, 14)}は, Mo, Cr等の微量添加と靱性を劣化させない範囲でC量を選定したFe-Ni系合金について報告している。この合金に対して適切な中間焼鈍と冷間加工を付与し, 強度, 捻回特性, 絞りおよび伸びを確保したとしている。詳細な合金組成や製造工程は開示されていないが, これによりFe-36wt%Ni合金と比較して1.5倍の強度を得ている。これに近い事例として, Hamadaら¹⁵⁾は, Fe-35.88wt%Ni合金に, 0.33wt%Cと2.49wt%Mo, 2.09wt%Coを添加した合金の開発例を紹介しており, Suzuki³⁾も, C, Mo, Co添加型のインバー合金の開発例を報告している。上記3例はいずれもMo系炭化物の時効析出を利用した析出強化型インバー合金であるといえる。

炭化物による析出強化を目的とした別の事例に, Nakamaら⁵⁾の報告がある。Fe-36wt%Ni付近のマトリクス相がオーステナイト相であることに着目し, 整合析出を狙い結晶構造が近いNaCl型炭化物であるVCを析出させて強化を実現している。

炭化物析出強化とは異なる強化の例として, Satoら¹⁶⁾によるFe-28.5wt%Ni-12.5wt%Co-0.25wt%C合金がある。これは, 強化方法として冷間加工時に生成する加工誘起マルテンサイトを利用するものであり, マルテンサイト相生成のため熱膨張係数はやや大きくなるが, 鋼線を上回る高強度を得ている。

以上の事例より, 従来の高強度化方法は, 大きく分けて2つに分類できる。1つめは炭化物析出による強化, もう1つはマトリクスのマルテンサイト変態による強化である。いずれも, 電線用芯線という製品形状から冷間引抜による加工を前提とした方

法である。炭化物析出強化は、Fe-Ni 系インバー合金本来の低熱膨張特性に与える悪影響が比較的小さい一方、延性確保の観点から C 量をあまり増やすことができず強化量は中程度である。マルテンサイト変態を利用した強化方法は、高強度が得られるものの、熱膨張係数の増加が抑えられず、また高価な Co を多量に含有しており合金コストの上昇が避けられない。このように、いずれの強化方法にも一長一短があり、工業製品としての性能とコストの観点からはまだ改良の余地があると思われる。

1.4 Fe-Ni 系インバー合金に関するこれまでの研究

1896 年にGuilleaume¹⁷⁾がFe-35at%Ni合金の常温付近の熱膨張が極めて小さくなることを発見して以来、この近辺の組成を有するFe-Ni合金は、温度によって長さが変わらないことからinvariableを略してインバー合金と呼ばれてきた。Figure 1.2¹⁸⁾に、Fe-Ni合金の熱膨張係数に及ぼす合金組成と温度の影響を示す。Fe-Ni合金の常温付近の熱膨張係数は、Ni量が約36wt%のときに極小となり、この組成から増加しても減少しても増大する強い組成依存性を持つ。また、このインバー組成近傍では、Figure 1.3¹⁸⁾に示すように、Slater-Pauling曲線から外れて飽和磁化が急激に低下するなどの現象も知られている。この特異な現象を理解するために長い間研究対象とされてきた。

中でも最も根本的な疑問は、なぜFe-36wt%Niインバー合金の熱膨張が小さくなるのかである。インバー合金の低熱膨張は、温度上昇に伴い、格子振動に起因する膨張と、自発体積磁気ひずみの消失による収縮が相殺することで生じる現象であると理解される¹⁹⁾。温度が高くなると自発磁化による体積ひずみがなぜ小さくなるのかを説明するために、これまで幾つかの解釈が提示されている。KondorskyとSedov²⁰⁾は、Fe-Ni合金中の原子間相互作用について、Fe-NiとNi-Ni原子対には強磁性的相互作用が働き自発磁化を形成するのに対し、Fe-Fe原子対は潜在的な反強磁性的性質(latent antiferromagnetism)を持つことから、ある程度Fe含有量が増加するとスピンの反平行のところが増え飽和磁化が低下すると考えた。Weiss²¹⁾は、Fe原子には高スピンと低スピンの2つの電子状態があるとする2モデルを提唱し、温度の上昇に伴い、格

子定数が小さく反強磁性的である低スピン状態が励起されるために格子の収縮を伴うとした。これら局在モーメントモデルに対し、インバー合金の大きな磁気体積効果は3d電子のバンド構造に由来するとの考えもある。このバンドモデルでは、強磁性ではプラスとマイナスのスピンバンドが交換エネルギーのため分裂し、分極によって大きくなった電子のエネルギーはバンド幅が小さくなる、即ち原子間距離が大きくなることで抑えることができると考える。Shiga²²⁾は、局在モーメントモデルとバンドモデルを統一し、自発磁化は個々の原子磁気モーメントの方向が揃うことによるという局在モーメントモデル的な考えと、但し磁気モーメントの大きさは温度等により変化するというバンドモデル的な考えを提唱した。また、Kachi²³⁾は、Fe-Ni合金にはNi濃度のゆらぎがあり磁氣的に2つの相が存在する可能性を示し、これによりインバー組成での飽和磁化の低下や格子定数の不連続性を説明した。近年では理論的モデルに基づいた検討が行われており、Wesselinowaら²⁴⁾は、局在モーメント計算により実質的にWeissの2モデル²¹⁾に近い結果を得ている。一方、Rancourtら²⁵⁾の考えはKondorskyら²⁰⁾の潜在的な反強磁性説に近く、Fe-Fe原子対のフラストレーション度の組成依存から自発体積磁気ひずみを説明するモデル計算を行っている。

Fe-Ni系インバー合金の熱膨張に関して興味ある現象の一つに、冷間加工すると加工度の上昇に伴い更に熱膨張が小さくなることが知られている⁸⁻¹¹⁾。これは加工による結晶面のすべりで誘導された最隣接原子の変化のためとの報告があり^{8,9)}、すべりによって増加したFe-Fe原子対は、Fe-Ni原子対より原子間距離が大きい²⁶⁾ことから、格子振動による熱膨張を打ち消す自発体積磁気ひずみが冷間加工状態では大きいことに起因するとしている。しかし、このような原子対数変化の直接観察例はなく、圧延加工でFe-Fe原子対が増加すると仮定した場合、その推定増加量は飽和磁化測定値から必要とされる増加量より遥かに少ないため²⁷⁾、原子対数変化だけでは説明できないとする考えもある。また一方で、冷間加工の影響に関しては、格子欠陥の増加に原因を求める考え²⁸⁾もあり、このような熱膨張の変化を生む原因について十分に理解されているとはいえない。むしろ、冷間加工後に比較的低温(100～500℃)で時効処理し

た場合にも熱膨張の変化をもたらしていることからすると^{8,10,12)}，これらの温度域で活動する格子欠陥そのものが冷間加工材の特色ある挙動に影響している可能性がある。

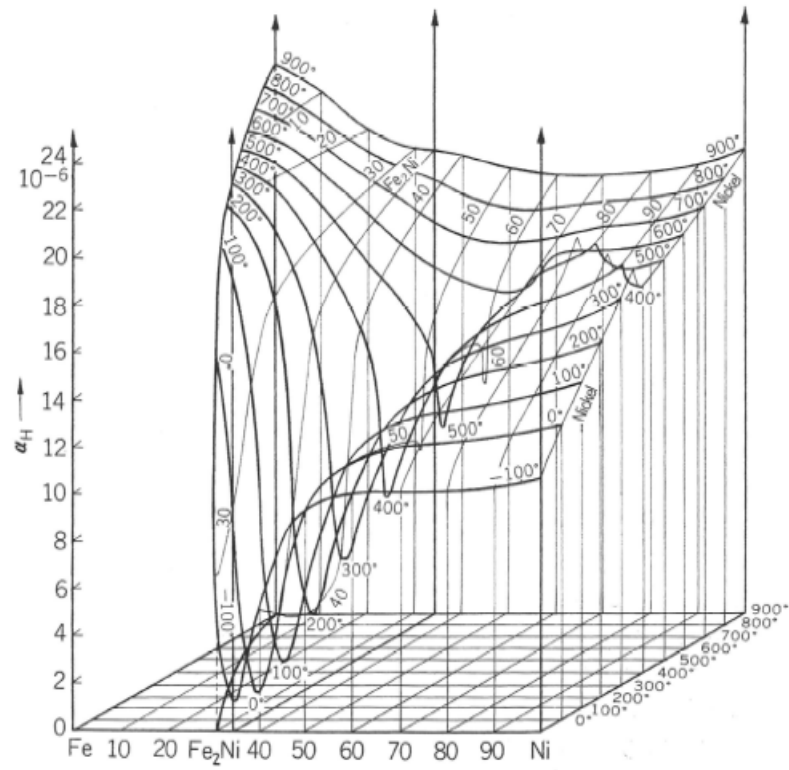


Figure 1.2 Thermal expansion coefficient as functions of temperature and composition in Fe-Ni alloys.¹⁸⁾

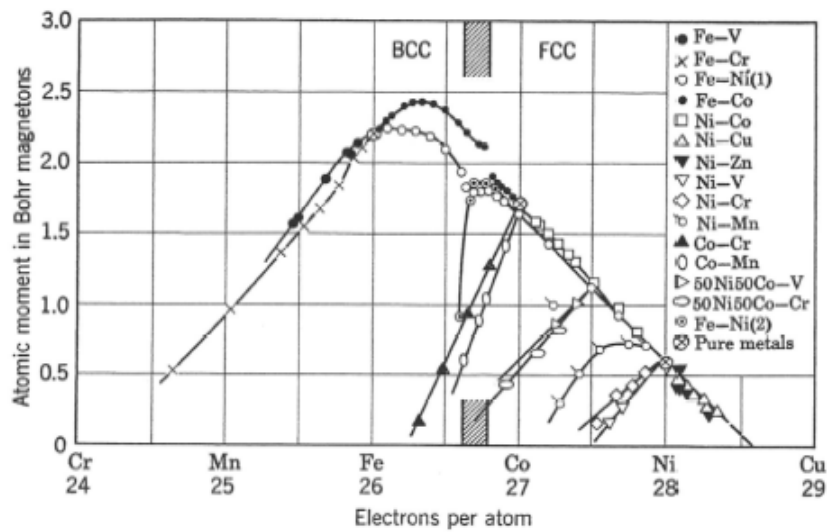


Figure 1.3 Slater-Pauling curve. ¹⁸⁾

1.5 本研究の目的と構成

本研究の目的は、架空送電線芯線への適用を想定したインバー合金の高強度化に関し、熱膨張及び強度への各種因子の影響を明らかにすることによって、その開発指針を得ることである。具体的には、現在商用化されているV,C添加インバー合金を上回る強度を有し、また、熱膨張特性や延性は従来インバー合金並の水準を維持したインバー合金の開発を目指している。この目標を達成するため、本研究では、炭化物による析出強化を狙って炭化物の種類と量を変化させたFe-Ni系インバー合金を作製し、実際の架空送電線芯線の製造工程を模擬して冷間引抜-時効処理を施した試料を用いて、合金組成と時効条件が強度や熱膨張特性等に及ぼす影響を調査した。また、炭化物の析出現象だけでなく冷間加工材の熱膨張変化には格子欠陥の寄与が大きいと考えられることから、インバー合金の特性に及ぼす格子欠陥の影響の中で明らかにすることも目的の一つとした。

第二章と第三章では、Fe-36wt%Ni系インバー合金を冷間加工および時効処理した場合に生じる特性や組織の変化を基礎的に理解するための調査を行った。第二章では、Fe-36wt%Ni合金の他に、一般的な固溶強化元素であるCを添加した合金と、合金炭化

物による析出強化を狙った C,V を添加した合金について、固溶化熱処理、引抜および時効処理を施し、機械的性質、熱膨張特性および磁気特性等を調査した。この一連の結果から、Fe-36wt%Ni 合金の特性が、C,V や加工-熱処理によりどのように変化するかを整理した。

第三章では、第二章と同じ供試材に対し、陽電子消滅法を用いた格子欠陥同定と透過型電子顕微鏡を用いた微細組織観察を行い、特性と組織変化の関連付けを試みた。特に、Fe-36wt%Ni 合金を引抜後に 500 近傍で時効処理したときに現れる熱膨張異常については、類似の現象の報告はこれまでにもあるものの原因は明らかでなく、本研究で陽電子寿命を測定して初めて格子欠陥との関わりが明らかになった現象であり、幾分踏み込んだ調査を行い、その原因について議論した。

第四章では、Fe-36wt%Ni 合金の析出硬化に最も有効な炭化物の種類を見出すためのスクリーニング試験を行った。添加元素として、マトリクス構造(FCC)と近い NaCl 型炭化物を生成する Ti,Zr,V,Nb,Ta を選び、これらを添加した Fe-36wt%Ni-0.2wt%C-X 合金を作製し、冷間圧縮後に各温度で時効処理を行い硬さを測定した。炭化物の種類により時効硬さが大きく異なる結果となったことを、析出量やそのサイズ等から議論した。また、更なる高強度化を目的として、2 種の炭化物生成元素を複合添加した場合の影響についても調査を行った。

第五章では、第二章～第四章の結果を踏まえ、高強度および低熱膨張特性を両立すると目される合金を設計し、その特性検証を行った。第二章と同じく、候補合金に引抜-時効処理を施し、強度、延性、熱膨張その他を測定した。並びに、これまでは Fe-36wt%Ni を基本成分としていたが、引抜により低熱膨張化する特徴を省合金化に利用できないかどうか検討するため、Fe-32wt%Ni をベースとする合金も試作し同様に調査を行った。

第六章では、以上の結果を総括した。

参考文献(第一章)

- 1) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 4.
- 2) M. Kishida and T. Masumoto: Materia Jpn., 36(1997), 1080.
- 3) K. Suzuki: Materia Jpn., 36(1997), 1075.
- 4) S. Sasaki, T. Takebe, K. Miyazaki, M. Yokota, K. Sato, S. Yoshida and I. Matsubara: Sumitomo Electric, 125(1984), 54.
- 5) K. Nakama, T. Kariya, T. Isomoto, M. Sanai and T. Nishikawa: Materia Jpn., 49(2010), 69.
- 6) M. Tsuda: Tetsu-to-Hagané, 80(1994), 944.
- 7) T. Kanamaru and S. Hirotsu: Nisshin Steel Tech. Rep., 33(1975), 18.
- 8) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 474.
- 9) H. Kagawa: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., A, 51(1985), 757.
- 10) M. Kishida, S. Sawaya and Y. Saito: Netsu Shori, 34(1994), 287.
- 11) M. Kishida and S. Sawaya: Netsu Shori, 34(1994), 326.
- 12) I. Kh. Bitkulov, A. M. Burkhanov, V. A. Kazantsev, R. R. Mulyukov, Kh. Ya. Mulyukov and I. M. Safarov: Phys. Met. Metallography, 102(2006), 91.
- 13) Denki Kyodo Kenkyu, 43(1998)3, 34.
- 14) M. Yokota, N. Ogasa, T. Kondo and K. Sato: Bull. Jpn. Inst. Met., 21(1982)4, 260.
- 15) K. Hamada, Y. Yamaoka, H. Tsubono and Y. Kawabata: Wire J. Int., 4(1988), 84.
- 16) K. Sato, T. Ohno, Y. Masugata, N. Shimada and H. Shiga: Hitachi Metals technical review, 12(1996), 49.

- 17) C. E. Guillaume: Compt. Rend., 125(1897), 235.
- 18) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 18.
- 19) K. Fukamichi: Materia Jpn., 36(1997), 1064.
- 20) E. I. Kondorsky and V. L. Sedov: J. Appl. Phys., 31 (1960), 5, 331S.
- 21) R. J. Weiss: Proc. Phys. Soc., 82(1963), 281.
- 22) M. Shiga: J. Mag. Soc. Japan, 4 (1980), 2, 47.
- 23) Y. Kachi: Kotai-butsuri, 3(1968)10, 499.
- 24) J. M. Wesselinowa, I. P. Ivanov and P. Entel: Phys. Rev. B, 55(1997)21, 14311.
- 25) D. G. Rancourt and M. Z. Dang: Phys. Rev. B, 54(1996)17, 12225.
- 26) Toshihiko Yokoyama and Keitaro Eguchi: Phys. Rev. Lett., 107(2011), 065901.
- 27) S. Chikazumi, T. Mizoguchi and N. Yamaguchi: J. Appl. Phys., 39(1968), 939.
- 28) S. Chikazumi and T. Mizoguchi: Kotai butsuri, 3(1968), 67.

第二章 引抜-時効処理を行った Fe-36wt%Ni インバー合金の強度、熱膨張その他諸特性に及ぼす C, V の影響

2.1 緒言

Fe-36wt%Ni 合金は最もよく知られたインバー合金の一つであり、1.4 節で一部を紹介したように、これまで多くの研究の対象になっている。また、Fe-Ni 系インバー合金は、Fe-Pt 系や Fe-Pd 系の他のインバー合金に比べて合金コストが安いことから、工業的にも幅広く用いられており¹⁻³⁾、1.3 節で触れたように、架空送電線芯線に使用されているインバー合金は Fe-36wt%Ni 合金をベースに改良されたものが多い。芯線を製造するときの加工工程は、熱間圧延により線材を製造し、次いで引抜加工で縮径すると共に加工歪みを付与し、これに中間熱処理を施して炭化物を析出させ、最後に最終線径まで引抜加工する⁴⁾のが一般的である。熱間加工、冷間加工および熱処理は、鉄鋼製品の性質に大きく影響を与えるものであり、インバー合金においても例外ではない。例えば、熱膨張係数は、1.4 節で挙げたように、冷間加工で低下したり、時効処理で上昇したりする現象が報告されている。このような特性変化は芯線製造工程上起こりうる変化であるが、この現象が発現する機構については未だ十分に解明されているとはいえず、もしこの点に関して理解が進めば、芯線の性能を安定させたりあるいは更に向上させたりする上で重要な知見になると考えられる。本章では、Fe-36wt%Ni 系インバー合金(Invar)と、これに固溶強化元素である C を 0.2wt% 添加した Invar-C、更に VC 系炭化物の析出強化を狙って V を 0.8wt% 添加した Invar-V の 3 合金を用い、機械的性質、熱膨張特性、磁気特性等が、引抜および時効処理によりどのように変化するかを基礎的に調査し、各因子の影響を明らかにすることを目的とした。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

Table 2.1 に示す 3 種類の化学成分の 50kg インゴットを真空誘導炉にて溶製した。Invar は、Fe-36wt%Ni をベースとし、Si と Mn を約 0.2wt%ずつ添加した合金である。Invar-C は、固溶強化元素として C を約 0.2wt%添加した合金であり、Invar-V は、Invar-C に炭化物析出強化が期待される V を約 0.8wt%添加した合金である。これらを 1150 ℃にて直径 40mm に熱間鍛造して棒材とした。熱間鍛造後、Invar と Invar-C には 1000 ℃-30min 保持後水冷、Invar-V には 1100 ℃-30min 保持後水冷の固溶化熱処理を施した。次いで、旋盤加工により直径 38mm の棒材とした後、冷間引抜により直径 32mm 及び直径 27mm に加工した。引抜減面率は、直径 32mm 引抜の場合で 29%、直径 27mm 引抜の場合で 50%である。これら引抜材に、200～700 ℃にて 2h 保持後水冷の時効処理を行い、固溶化熱処理まま及び引抜ままのものと併せて供試材として下記実験に供した。

Table 2.1 Chemical composition of investigated alloys, in wt %.

Alloy	Fe	C	Si	Mn	Ni	Co	V
Invar	Bal.	0.001	0.19	0.19	35.79	<0.01	0.01
Invar-C	Bal.	0.208	0.21	0.19	35.78	<0.01	0.01
Invar-V	Bal.	0.212	0.20	0.19	35.95	<0.01	0.85

2.2.2 機械的性質

固溶化熱処理材、引抜材、及び引抜-時効処理材について、ビッカース硬さ測定機にて硬さ測定を行った。荷重は 100gf、硬さ測定位置は断面内中周部(棒材直径の 1/4 に相当する位置)とした。一部の試料については引張試験を実施した。引張試験片供試材は棒材中周部から長手方向に平行に採取し、平行部直径 6mm×長さ 40mm、標点間距離 25mm の試験片を作製した。試験温度は室温とした。

2.2.3 熱膨張特性

供試材を棒材中周部より長手方向に採取し、直径 3mm、長さ 10mm の熱膨張試験片とした。熱膨張測定には、富士電波工機株式会社製の Formastor-F を用いた。この装置は、プログラムされた昇温パターンに従って試験片を高周波加熱し、同時に試験片の長さ変化を試験片の上に接触設置した石英棒に伝え、石英棒上部に固定されたコアの変位を作動トランスコイルにて検知することで、温度変化に伴う試験片長さ変化を連続的に測定する仕組みになっている。検出できる最小長さ変化は、約 0.0243μm である。なお温度は試験片端部に直付けした熱電対にて測定及び制御している。測定においては、昇温速度 3 /min、試験温度は室温から 300 まで、雰囲気は真空中で行った。熱膨張(TE)は式 2.1 で定義される。

$$TE = \frac{\Delta L}{L\Delta T} \dots \text{式 2.1}$$

ここで、L は試験片長さ、 ΔT は温度変化の幅、 ΔL は温度が ΔT 変化する際の試験片の長さ変化である。

本実験では、測定対象が熱膨張の小さいインバー合金であり、温度範囲が狭いと長さ変化の測定精度が十分に保てない。従って、熱膨張係数の議論においては、50 ~ 150 (温度範囲 100)における平均熱膨張係数 α_{50-150} を用いた。なお、この温度範囲は磁気変態温度 T_c より十分に低く、いわゆるインバー領域における平均熱膨張を表している。平均熱膨張係数 α_{50-150} は式 2.2 に基づき計算した。

$$\alpha_{50-150} = \frac{L_{150} - L_{50}}{100L_0} \dots \text{式 2.2}$$

ここで、 L_{150} と L_{50} はそれぞれ 150 および 50 における試験片長さ、 L_0 は試験開始時(室温)における試験片長さである。

2.2.4 磁気特性

供試材を棒材中周部から採取し、角 2mm の立方体形状に加工して、飽和磁化測定用試験片とした。磁化測定には、東英工業株式会社製の振動試料型磁力計 VSM-5 を用い

た。この装置では、一様磁場中に設置された試験片を振動させたときに検知コイルに生じる起電力を測定する。今、X-Y-Z 座標を考え、Z 軸上の点(0,0,z)に、磁化の大きさ M で X 方向に向いた磁気双極子がある場合、これが X-Y 平面内の点(x,y,0)につくる磁気ポテンシャル $\Phi(z, t=0)$ は式 2.3 で与えられる。

$$\Phi(z, t=0) = \frac{Mx}{4\pi\mu_0 r^3} \dots \text{式 2.3}$$

磁気双極子が、

$$z = a \cdot \exp(i\omega t) \dots \text{式 2.4}$$

で Z 方向に単振動している場合(ω :角振動数, a:振幅,但し a は微小), $\Phi(z, t)$ は式 2.5 となる。

$$\Phi(z, t) = \Phi(0,0) + a \cdot \exp(i\omega t) \frac{\partial \Phi(z,0)}{\partial z} = \Phi(0,0) - \frac{3aMxz}{4\pi\mu_0 r^5} \exp(i\omega t) \dots \text{式 2.5}$$

点(x,y,0)に作用する磁界のうち、Z方向の成分で、かつ時間的に変動する成分を $H_z(t)$ とすると、 $H_z(t)$ は式 2.6 で表される。

$$H_z(t) = -\frac{\partial}{\partial z} \Phi(z, t) \Big|_{z=0} = \frac{3aMx}{4\pi\mu_0 r^5} \exp(i\omega t) \dots \text{式 2.6}$$

ここで、点(x,y,0)に、断面積 S, 巻数 N の検出コイルを X-Y 平面に垂直に置くとすると、コイルに誘起される起電力 E は式 2.7 となる。

$$E = -N\mu_0 S \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{3NSa\omega Mx}{4\pi r^5} \exp(i\omega t) \dots \text{式 2.7}$$

式 2.6 と式 2.7 の比較により、振動周波数及び振幅が一定のとき、誘起される起電力は試験片の磁気モーメントに比例することから、これにより磁化の強さを求めることができる。本実験では、約 $8 \times 10^5 \text{ A/m}$ の磁場中における磁化の強さを室温から約 350 まで測定し、試験片質量で割ることによって単位質量当たりの飽和磁束密度とした。試験片への磁場の印加方向は、特に断らない限り、母材である棒材長手方向に垂直になるようにした。

2.3 結果および考察

2.3.1 機械的性質に及ぼす引拔-時効処理およびC,Vの影響

Figure 2.1⁵⁾に、Invar、Invar-C、Invar-Vの固溶化熱処理材、引拔材、及び引拔-時効処理材について行った硬さ測定結果を示す。固溶化熱処理状態の硬さは、Invarより、Invar-CとInvar-Vの方が高く、主にCによる固溶強化が影響している。次いで、引拔加工を行った場合、引拔減面率の増加により硬さは上昇し、その上昇量もCを添加したInvar-CとInvar-Vの方が大きく、引拔で導入された転位と固溶Cの相互作用が影響していると考えられる。

引拔-時効処理後の硬さは、Vを添加していないInvarとInvar-Cとは類似した挙動を示し、300℃を超える辺りから時効温度の上昇に伴って硬さは低下しはじめ、650～700℃で固溶化状態と同等の硬さになった。Invar-Vの場合、時効温度400℃以上でも軟化は生じず、500℃を超えると二次硬化を示すようになり、いずれの引拔減面率の場合も650℃のときに最高硬さとなって、引拔状態よりも高い硬さが得られた。

Figure 2.2には、固溶化熱処理材及び引拔材の常温引張試験結果を示す。引拔減面率の増加に伴い、0.2%耐力と引張強さは増加し、伸びと絞りには低下傾向にあった。加工硬化は、CやVを添加したInvar-CやInvar-Vの方がC,V無添加のInvarより大きい。いずれの供試合金も、引拔減面率50%では0.2%耐力と引張強さの差が小さくなり、降伏比は0.95～0.97と1に近くなった。

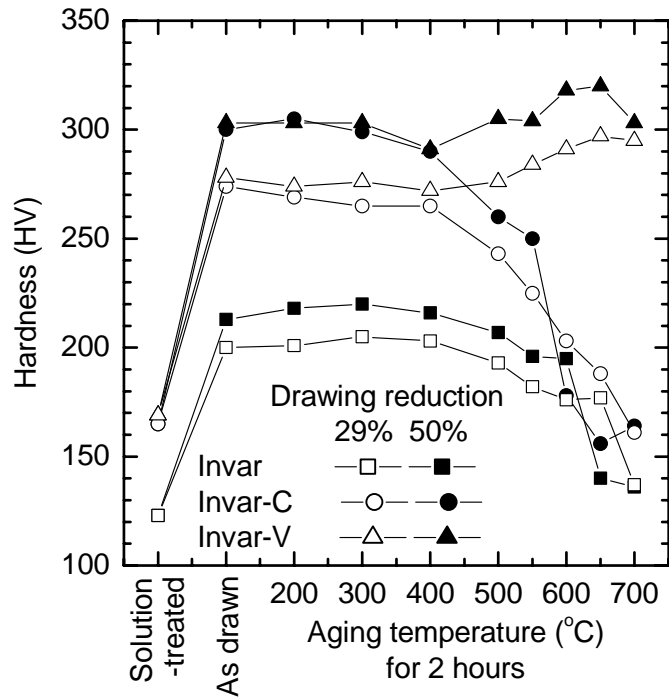


Figure 2.1 Variation in hardness of cold-drawn Invar alloys with aging temperature ⁵⁾.

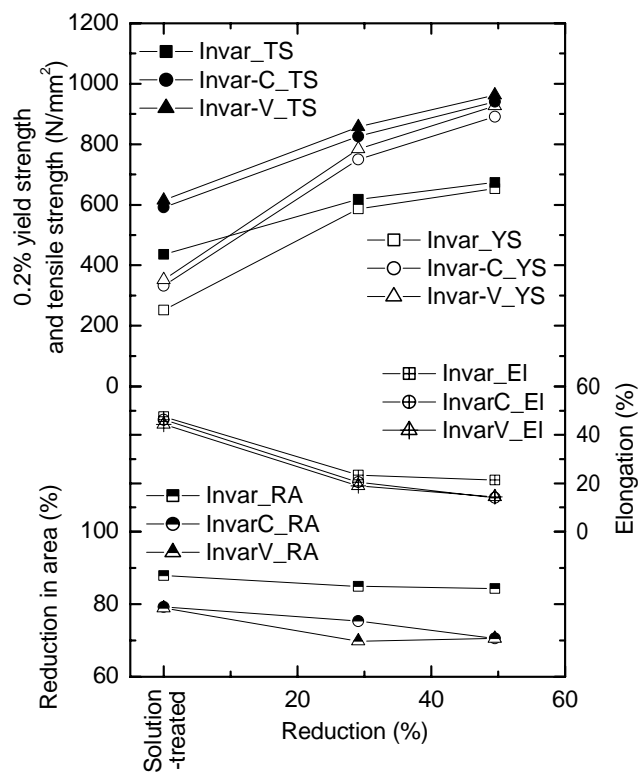


Figure 2.2 Mechanical properties of solution-treated and cold-drawn Invar alloys.

2.3.2 熱膨張特性に及ぼす引抜-時効処理およびC,Vの影響

Figure 2.3⁵⁾に、Invar、Invar-C及びInvar-Vの固溶化熱処理材の熱膨張曲線を示す。熱膨張量は、Fe-Ni系インバー合金に特徴的な変曲点を持った温度依存性を示し、磁気変態温度以下の低温域、いわゆるインバー領域においては低い値を保つが、ある温度を超えるとインバー効果を消失しはじめ急激に高くなった。引抜材及び引抜-時効材においても似たような傾向を示したが、熱膨張係数の大きさやその温度変化は、供試合金により異なる現象を生じた。Figure 2.4⁵⁾に、インバー領域に当たる 50～150 における各供試合金の固溶化熱処理材、50%引抜材及び引抜-時効材の熱膨張係数₅₀₋₁₅₀をまとめて示す。Figure 2.5⁵⁾は、熱膨張曲線の変曲点温度 T_c であり、50～150 間と 230～280 間の熱膨張曲線をそれぞれ直線近似し、これらの交点から求めた。

まず、固溶化熱処理材を各供試合金で比較する。₅₀₋₁₅₀はInvar、Invar-C、Invar-Vの順で大きくなった。Fe-36%Ni合金の熱膨張係数は、C,V添加量の増加に伴い上昇すると報告されており⁶⁾、本実験も同様の傾向を示している。なお、 T_c はInvarよりInvar-CとInvar-Vの方が高かった。即ち、C,Vの添加は、低温域では熱膨張係数を増加させるが、インバー効果を示す温度域を高温側に広げた。

次に、減面率 50%の引抜材の熱膨張について、₅₀₋₁₅₀は、引抜材の方が固溶化熱処理材よりも低くなった。Fe-Ni系又はFe-Ni-Co系インバー合金の室温近傍の熱膨張が冷間加工により小さくなることはこれまでも知られており⁷⁻¹⁰⁾、本実験も同様の挙動を示した。 T_c は引抜材では一様に低下した。

引抜後に 300 時効処理を行うと、引抜材と比較して₅₀₋₁₅₀は、Invarでやや上昇し、Invar-CとInvar-Vでは殆ど変わらなかった。 T_c はいずれも引抜材と同等のままだった。550 時効処理した場合、いずれの供試合金も₅₀₋₁₅₀は上昇し、 T_c は高くなった。650 時効材では 3 供試合金ともに異なる傾向を示し、Invarでは₅₀₋₁₅₀が引抜状態より上昇しつつ、 T_c は高くなって固溶化熱処理材に近くなったのに対し、

Invar-Cでは， α_{50-150} の上昇はInvarと同様だが， T_c は引抜材と変わらず固溶化熱処理材より低かった。Invar-Vでは，650 時効により， α_{50-150} は引抜材と同じく固溶化熱処理材より低く， T_c は引抜材より上昇し固溶化熱処理材と同程度に高くなった。このように，インバー合金の熱膨張特性は，冷間加工や熱履歴，添加合金の種類によってもその変化の様子が異なることが分かった。磁気変態温度以下の熱膨張の変化は温度上昇に伴う強磁性の消失と密接な関係があることから，次に自発磁化に及ぼす温度の影響を調査した。

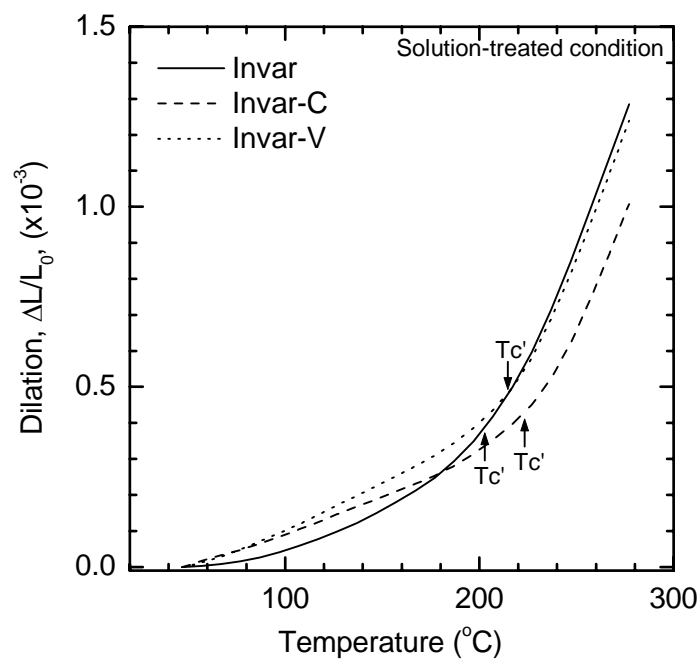


Figure 2.3 Dilation curves of Invar alloys in solution-treated condition ⁵⁾.

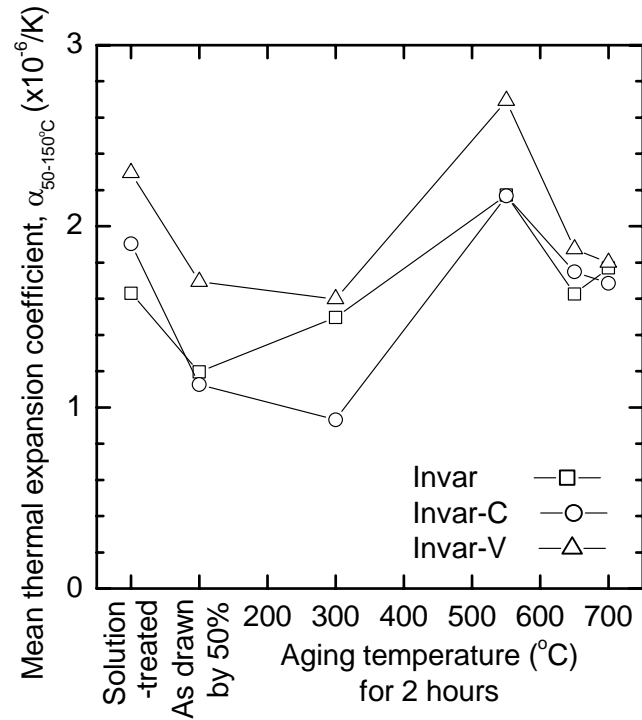


Figure 2.4 Mean thermal expansion coefficients between 50 and 150 °C of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ⁵⁾.

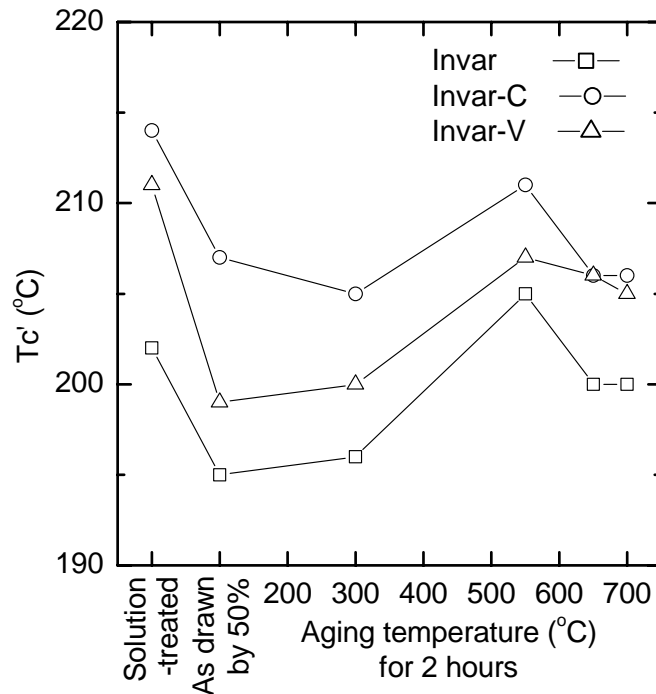


Figure 2.5 Inflection-point temperatures, Tc' , of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ⁵⁾.

2.3.3 磁気特性に及ぼす引抜-時効処理およびC,Vの影響

Figure 2.6(a), (b), (c) ⁵⁾に、自発磁化に及ぼす温度の影響と磁気変態温度(T_c)を示す。 T_c は、約 8×10^5 A/mの印加磁場中で測定した温度-磁化曲線において、磁化が減少する領域を直線近似し磁化がゼロとなるときの温度と定義した。固溶化熱処理状態の自発磁化はInvar-Cが最も大きく、InvarとInvar-Vは同程度だった。引抜によりいずれの供試合金も自発磁化は低下したが、550 時効すると固溶化熱処理状態と同じ程度まで回復した。Fe-Ni合金の飽和磁化は外殻電子数に依存し、低熱膨張を示すいわゆるインバー組成域ではSlater-Pauling曲線から外れ外殻電子数の減少に伴い飽和磁化も低下する ¹¹⁻¹⁴⁾。本供試合金の1原子あたり平均外殻電子数は、InvarとInvar-Cではいずれも8.691と同じであるにも関わらず、Invar-Cの方が高い自発磁化を示したのは、固溶Cが格子を弾性膨張させ、これにより強磁性の γ_2 が安定になった ¹⁵⁾ためであると推測される。Invar-Vでも固溶Cは同じ効果を有しているはずであるが、同時に添加されているVは外殻電子数が少ないうえにV原子に隣接する原子の飽和磁気モーメントを減少させる ¹⁶⁾ため、Cの自発磁化増加効果を相殺していると考えられる。冷間加工による飽和磁化の低下は、他のFe-Ni系合金でも報告されており、格子欠陥の増加¹²⁾や強磁性相 γ_2 から反強磁性相 γ_1 への相転移¹⁷⁾による影響等の説がある。Fe-Niインバー合金において、飽和磁化と体積の圧力依存性が両方とも負であること¹⁸⁾を考慮すると、飽和磁化は体積即ち格子定数の増大に伴って上昇すると考えられるが、これについては後の3.3.4項の中で触れる。

固溶化熱処理状態の T_c はInvar-Cが最も高く、次いでInvar, Invar-Vの順になった。Fe-Niインバー合金では、Cが0.02~0.4%の範囲でCの増加に伴い T_c は上昇するとの報告¹⁰⁾があり、今回の実験結果と傾向は一致している。また、Vは T_c を低下させる¹⁾と報告されている。これらは、上述のように、CとVが γ_2 又は γ_1 の安定化に関して逆の作用があることによるものと考えられる。引抜により T_c は低下したが、550 時効状態では固溶化熱処理材と同等もしくはそれ以上にまで高くなった。即ち、固溶化熱処理、引抜、550 時効の3状態を比較すると、いずれの供試合金も、引抜状態が最も

熱膨張(50-150)が小さいかわりにその温度域が狭く(低 T_c)，550 時効材では熱膨張は大きい低熱膨張温度域は最も広くなった(高 T_c)。

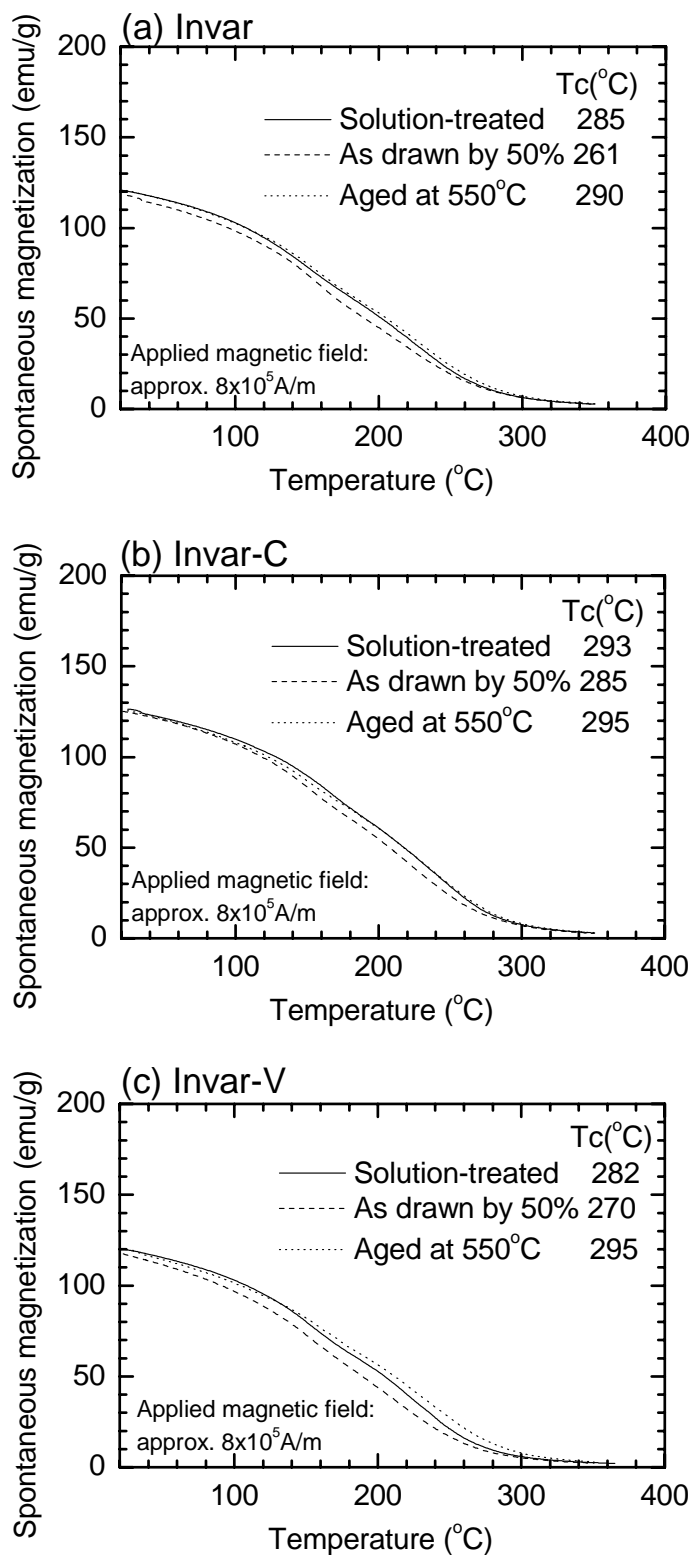


Figure 2.6 Spontaneous magnetization of Invar (a), Invar-C (b) and Invar-V (c) in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ⁵⁾.

2.4 結言

Fe-36wt%Ni 合金(Invar), Invar に C を約 0.2wt%添加した Invar-C, 及び Invar に C と V をそれぞれ約 0.2wt%と 0.8wt%添加した Invar-V を供試合金とし, 引抜加工-時効処理状態の硬さ, 熱膨張及び自発磁化の測定を行った結果, 以下の知見を得た。

(1) 固溶化熱処理状態及び引抜状態における硬さは, C の添加により上昇した。引抜後に時効処理すると, V 無添加の場合, 硬さは 300~400 以上の時効で低下し, 650~700 でほぼ固溶化状態近くにまで下がった。C と V を両方添加すると二次硬化して 650 で最高硬さが得られた。

(2) 固溶化熱処理状態では, C及びVの添加により 50~150 の平均熱膨張係数₅₀₋₁₅₀は増加したが, T_c は上昇してより高温側までインバー領域を広げた。引抜加工すると, 全ての供試合金で₅₀₋₁₅₀が低下した一方, T_c は低下してインバー領域を狭くした。引抜後に時効した場合, C,V無添加の Invarでは, 550 時効により一旦₅₀₋₁₅₀とT_c は上昇し, 650 時効では₅₀₋₁₅₀とT_c は共に固溶化熱処理状態と同程度になった。C添加した InvarとC,V添加した Invar-Vでは, いずれも引抜-550 時効後に₅₀₋₁₅₀とT_c は上昇したが, 650 時効ではInvarと異なり₅₀₋₁₅₀とT_c は共に固溶化熱処理状態より低くなった。

(3) 自発磁化は, C 添加した Invar-C が最も大きかった。いずれの供試合金も, 自発磁化は引抜加工により固溶化熱処理状態より小さくなり, 引抜後 550 時効すると固溶化熱処理状態と同程度まで回復した。T_c は, 引抜加工により低下し, 550 時効により固溶化熱処理状態と同等もしくはそれ以上に上昇した。

(4) Fe-36%Ni 合金の高強度化には, Invar-V のように, 合金炭化物による析出硬化が有効であると考えられる。但し, 高強度と低熱膨張を両立させるためには, 適切な時

効条件の選択が必要である。また，高強度化を実現するための最適な合金炭化物の選定には，まだ議論の余地があると考えられるため，後の章で検討することとする。

参考文献(第二章)

- 1) K. Suzuki: *Materia Jpn.*, 36(1997), 1075.
- 2) E. Higashinakagawa, Y. Ohtake, M. Inaba and K. Teshima: *Materia Jpn.*, 36(1997), 1070.
- 3) M. Kishida and T. Masumoto: *Materia Jpn.*, 36(1997), 1080.
- 4) K. Nakama, T. Kariya, T. Isomoto, M. Sanai and T. Nishikawa: *Materia Jpn.*, 49(2010), 69.
- 5) K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue and Y. Shirai: *Tetsu-to-Hagane*, 99(2013), 380.
- 6) M. Tsuda: *Tetsu-to-Hagane*, 80(1994), 944.
- 7) H. Saito: *Physics and Applications of Invar Alloys*, ed. by H. Saito et al., Maruzen, Tokyo, (1978), 474.
- 8) H. Kagawa: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., A*, 51(1985), 757.
- 9) M. Kishida, S. Sawaya and Y. Saito: *Netsu Shori*, 34(1994), 287.
- 10) M. Kishida and S. Sawaya: *Netsu Shori*, 34(1994), 326.
- 11) R. J. Weiss: *Proc. Phys. Soc.*, 82(1963), 281.
- 12) S. Chikazumi and T. Mizoguchi: *Kotai butsuri*, 3(1968), 67.
- 13) E. I. Kondorsky and V. L. Sedov: *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), 331S.
- 14) J. Crangle and G. C. Hallam: *Proc. Roy. Soc., A* 272(1963), 119.
- 15) G. F. Bolling, A. Arrott and R. H. Richman: *Phys. Status Solidi*, 26 (1968), 743.
- 16) S. Chikazumi: *Physics and Applications of Invar Alloys*, ed. by H. Saito et al., Maruzen, Tokyo, (1978), 55.
- 17) K. Numakura, A. Tsugawa and Y. Sato: *Bull. Yamagata Univ. Eng.*, 13 (1974), 183.

18) H. Fujimori: Physics and Applications of Invar Alloys, ed. by H. Saito et al., Maruzen, Tokyo, (1978), 80.

第三章 引抜-時効処理を行った Fe-36wt%Ni インバー合金の格子欠陥およびミクロ組織と熱膨張への影響

3.1 緒言

第二章では、Fe-36wt%Ni 合金に C や V を添加し、引抜及び時効処理を施した場合、熱膨張と強度が添加元素や時効温度によって変化することを示した。また、C, V を両方添加した場合、適切な引抜-時効処理を選択すれば、低熱膨張と高強度を両立できる可能性があることも示唆された。但し、前章では、これらの特性変化、特に引抜加工や時効処理による熱膨張挙動変化が、どのような理由によって生じるのかについての追究は保留してきた。これは、第一章 1.4 節でも触れたように、インバー合金の低熱膨張現象というマクロ的現象の背景には、電子や原子レベルの非常に小さい構造が影響していることが知られており、また複数のモデルがあって統一された見解がないことから、より詳細な調査と検討を必要とすると考えたためである。本章では、よりミクロ的な見地から、上記特性発現理由を検討し明らかにすることを目的とした。

このための手法の一つとして、格子欠陥を敏感に検出する方法である陽電子消滅法を用いた。例えば、冷間加工されたインバー合金の低熱膨張化は格子欠陥の増加が原因とする考え方¹⁾が提案されているが、実際に格子欠陥が熱膨張に与える影響を詳細に研究した例はない。陽電子消滅法は、試料中に入射された陽電子が電子と対消滅するまでの時間を測定し、その寿命は消滅サイトにおける電子密度に反比例することを利用して、材料中に存在する空孔型欠陥の種類と密度を評価することができる方法である。陽電子寿命と転位のもつバーガースベクトルの大きさとの間には相関関係があることが知られており²⁾、加工や熱処理を受けた試料の格子欠陥の変化を捉えるのに非常に有力な手法である。これに加え、X線回折スペクトル解析や透過型電子顕微鏡観察を実施し、ミクロ的観点からの解釈を試みた。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

供試材は、2.2.1項に示したものと同一であり、Table 2.1 に示した3合金に対して、同様の手順で固溶化熱処理、引拔、時効処理を行った。

3.2.2 陽電子寿命

陽電子寿命測定は、Figure 3.1 に示す測定システムを用いて行った。陽電子線源はカプトン箔に密封された ^{22}Na (約 1MBq)を用い、この線源を2枚の試料で挟むサンドイッチ法で行った。 ^{22}Na は β^+ 崩壊し陽電子を放出する際に、1.275MeVの線(γ_1)を放出する。一方、入射陽電子が試料中の電子と対消滅するときには、0.511MeVの線(γ_2)を発生する。これら γ_1 と γ_2 との検出時間差から陽電子寿命スペクトルを得て解析を行った。

トラッピングモデル^{3,4)}では、陽電子の挙動は以下のように表される。ここでは、陽電子を捕獲する格子欠陥が1種類だけ存在し、一度捕獲された陽電子が再び自由な状態になることがないものとする。時刻 $t=0$ に陽電子が試料に入射されたとし、 $n_f(t)$ をある時刻 t に完全結晶中にある陽電子の存在確率、 $n_d(t)$ を時刻 t に欠陥に捕獲されている陽電子の存在確率とすると、初期条件は式3.1のように書ける。

$$n_f(0)=1, \quad n_d(0)=0 \dots \text{式 3.1}$$

完全結晶と欠陥における陽電子存在確率の時間変化は、式3.2、式3.3のような連立微分方程式で表される。

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = -\lambda_f n_f(t) - \kappa n_f(t) \dots \text{式 3.2}$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa n_f(t) \dots \text{式 3.3}$$

ここで、 λ_f は自由な状態における陽電子の消滅速度、 λ_d は格子欠陥に捕獲されている陽電子の消滅速度、 κ は陽電子が格子欠陥に捕獲される速度である。また、陽電子の捕獲速度は、 μ を単位濃度の欠陥が陽電子を捕獲する速度、 C を欠陥濃度とすると、

$$\kappa = \mu C \dots \text{式 3.4}$$

のように表される。この初期条件の下に , 式 3.2 , 式 3.3 の微分方程式を解くと , $n_f(t)$ と $n_d(t)$ は , 式 3.5 , 式 3.6 のようになる。

$$n_f(t) = \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} \dots \text{式 3.5}$$

$$n_d(t) = \frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} [\exp(-\lambda_d t) - \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\}] \dots \text{式 3.6}$$

従って , 時刻 t において電子と対消滅する陽電子の個数 , 即ち陽電子寿命スペクトル $T(t)$ は , 式 3.7 で表される。

$$T(t) = \lambda_f n_f(t) + \lambda_d n_d(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp(-\frac{t}{\tau_0}) + \frac{I_d}{\tau_d} \exp(-\frac{t}{\tau_d}) \dots \text{式 3.7}$$

ここで ,

$$\tau_0 = \frac{1}{\lambda_f + \kappa}, \quad \tau_d = \frac{1}{\lambda_d}, \quad I_0 = \frac{\lambda_f - \lambda_d}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d}, \quad I_d = \frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \dots \text{式 3.8}$$

であり , τ_0 は結晶での見かけの陽電子寿命 , τ_d は格子欠陥での陽電子寿命 , I_0 は τ_0 成分の相対強度 , I_d は τ_d 成分の相対強度を意味する。 τ_0 を見かけの陽電子寿命としたのは , この項に κ が含まれ完全結晶の陽電子寿命とは異なるからである。この場合に測定される陽電子寿命スペクトルは , 式 3.8 のように , 相対強度 I_0 及び I_d を持つ 2 つの寿命成分 τ_0 と τ_d からなることになる。一般に , $\tau_0 < \tau_d$ であるから , 測定された陽電子寿命スペクトルを 2 成分解析することによって , 得られる長寿命成分 τ_d の値から試料中に含まれる欠陥の種類を同定することができる。なお , 陽電子寿命スペクトルを 1 つの指数関数で近似すると , 式 3.9 のように表され , この τ_M を平均陽電子寿命と呼ぶ。

$$T(t) \cong \frac{1}{\tau_M} \exp(-\frac{t}{\tau_M}) \dots \text{式 3.9}$$

また , 以上の取り扱いは複数の種類の格子欠陥が存在する場合にも拡張することができ , τ_i と I_i を , それぞれ i 番目の種類の欠陥における陽電子寿命と寿命成分の相対強度とすると , 式 3.10 のように表され , 各欠陥の種類の同定と欠陥濃度を知ることができる。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \dots \text{式 3.10}$$

陽電子寿命スペクトル解析には、Positronfit-Extended⁵⁾を用いた。平均陽電子寿命は、陽電子スペクトルを1成分解析した結果より求め、成分解析の結果、variance(σ^2/q)が大きい場合、複数種のサイトで陽電子がトラップされていると考えられるため多成分解析⁶⁾を行った。

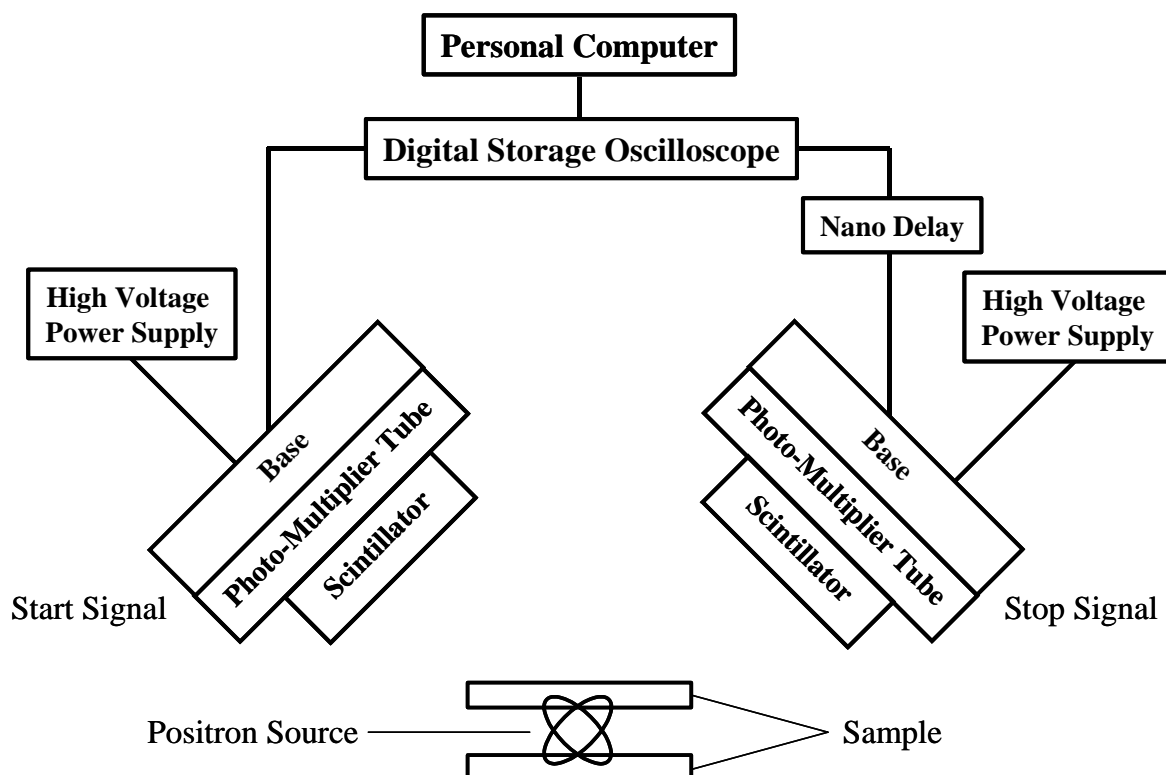


Figure 3.1 Schematic layout of positron lifetime measurement system.

3.2.3 組織観察

固溶化熱処理、引拔、及び引拔-時効処理によるミクロ組織変化を調べるため、棒材長手方向に平行な断面を切断、研磨し、王水系溶液にて腐食を行った後、中周部を光学顕微鏡にて観察した。引拔加工や時効による生成相や格子定数の変化は、引拔方向から平行な方向に切り出した試料を用いてX線回折により調べた。なお、引拔加工による異方性有無と時効によるその回復は、引拔方向と引拔材半径方向の回折スペクトルが得られるように回転軸を設定してX線回折することにより確認した。用いたX

線回折装置は、理学電機株式会社製の RINT-2500 である。更に、析出物の同定や濃度偏析の有無など詳細なミクロ組織観察を行うため、透過型顕微鏡(TEM)観察を行った。TEM は、株式会社日立製作所製の電界放出型透過電子顕微鏡 HF-2000 を使用し、試料は電解研磨にて作製した薄膜を用いた。

3 . 2 . 4 磁気特性

自発磁化測定の実験原理と使用した装置は、2 . 2 . 4 項に既述した通りである。但し、本章においては、より敏感に磁気変態温度 T_c を測定するため、磁場の強さを $4 \times 10^4 \text{ A/m}$ と小さくし、昇温速度も 10 /min と遅い条件で測定を行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 格子欠陥に及ぼす引抜-時効処理およびC,Vの影響

Figure 3.2 及びFigure 3.3⁷⁾に, Invar, Invar-C, Invar-Vの固溶化熱処理材, 引抜材, 及び引抜-時効処理材の平均陽電子寿命を示す。Figure 3.2 は引抜減面率 29% の場合, Figure 3.3 は引抜減面率 50%の場合の平均陽電子寿命変化である。Variance をみると, 500 時効をピークとして $2/q$ が 1 を大きく超える値となっており, 2 種類以上のサイトで陽電子が捕獲されている可能性がある。そこで, 多成分解析を行い, 欠陥成分の陽電子寿命と相対強度を求めた。その結果をFigure 3.4 とFigure 3.5 に示す。いずれの減面率の場合もほぼ同じような変化をしており, 以下は減面率 50%の実験結果を基にして議論する。

固溶化状態の平均陽電子寿命は, いずれの供試合金も約 110psであった。この値は, 完全に焼なまされたFe中の陽電子寿命 107ps⁸⁾及びNi中の寿命 110ps⁹⁾と近く, Fe及びNiの単空孔の陽電子寿命 175ps¹⁰⁾及び 180ps⁹⁾と比較してかなり短い。この状態では欠陥成分の相対強度はほぼゼロで欠陥は殆ど存在しておらず, 無欠陥のFe-36%Ni合金の陽電子寿命を示していると考えられる。

引抜状態では, 逆に欠陥成分の相対強度がほぼ 100%であり殆どの陽電子が欠陥で消滅したことを表している。このときの欠陥成分の陽電子寿命は, Invar で 181ps であり, 上述の単空孔の寿命値と近いことから殆どの陽電子は空孔で消滅していると推測できる。Invar-C と Invar-V では同じ 164ps であり, これは純金属中単空孔の寿命値よりかなり短く, 固溶Cが欠陥の構造に影響を及ぼしている可能性がある。

引抜後に時効すると, 時効温度が 200 ~ 400 の間は, 欠陥での消滅割合がほぼ 100%の状態が続く。しかし, 300 までの時効により欠陥成分の陽電子寿命は低下し, 300 時効では Invar で 158ps, Invar-C で 149ps, Invar-V で 148ps であり, これらは 400 時効まであまり変わらない。即ち, 空孔は 300 までに回復し, Invar の 300 ~ 400 時効材における 160ps 前後の寿命値は, 転位における寿命値に対応していると推定される。この温度域においても, 依然として Invar のみ Invar-C や Invar-V より寿命が

長かった。

500 時効により, Invar の欠陥成分の相対強度は低下しはじめ, 転位の回復が始まったことを示している。但し, 欠陥成分の陽電子寿命は再び上昇する現象がみられており, この 500 近傍において何が起きているのかについては, 熱膨張の特異な変化と併せて別途 3.3.3 項にて触れたい。Invar-C では 500 時効により平均陽電子寿命は低下しているが, これは欠陥成分の相対強度低下によるものであり, 欠陥成分の陽電子寿命はむしろ 193ps まで急激に上昇した。転位の回復と 3.3.2 項で後述するグラファイトの析出が同時に進行しているためであると推測される。Invar-V では, 500 時効でも 400 時効のときと欠陥寿命は変わっておらず, 欠陥成分の相対強度が低下するのみで, 転位の回復が進行していることが窺われる。

時効温度が 550 になると, 各供試合金の違いが更に明瞭になる。Invar では, 欠陥成分の相対強度が 40%まで低下し転位の回復が進むのに対し, Invar-C では, 約 70%の陽電子が欠陥(194ps もの長寿命)の欠陥で消滅している。Invar-V では, 欠陥成分の相対強度が逆に約 80%まで増加し, その寿命は 132ps と転位よりも短いものとなった。これは, 3.3.2 項で後述するように, VC の析出が始まり VC とマトリクスの界面で陽電子が消滅したことに対応していると考えられる。

600 の時効では, Invar と Invar-C の欠陥成分の相対強度は 550 時効材とあまり変わらなかったが, 650 以上の時効により, 欠陥成分はほぼゼロとなり, 固溶化熱処理状態と同程度の寿命値となった。一方, Invar-V では, 600 時効により欠陥成分の相対強度が益々大きくなり, 700 時効では約 90%まで更に増加していることから, 時効温度の上昇に伴い VC の析出量が増えていると推測される。

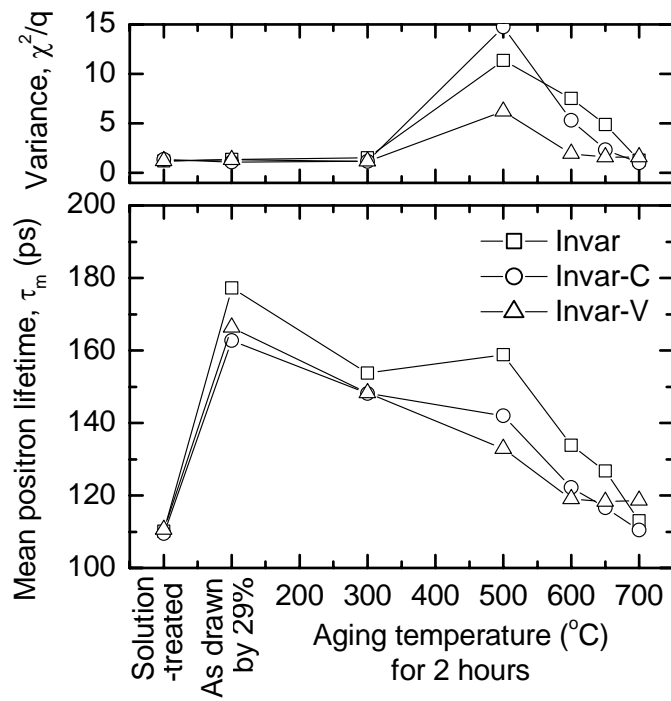


Figure 3.2 Mean positron lifetime of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions (drawing reduction: 29%).

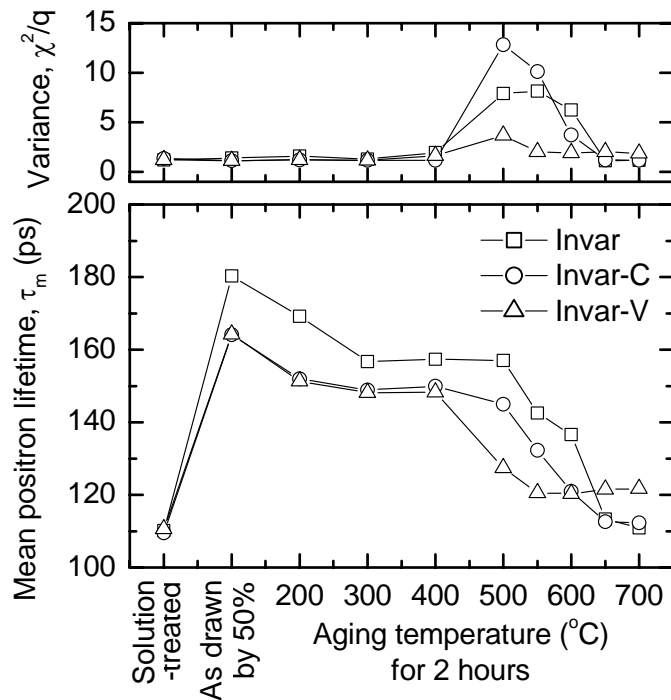


Figure 3.3 Mean positron lifetime of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions (drawing reduction: 50%) ⁷⁾.

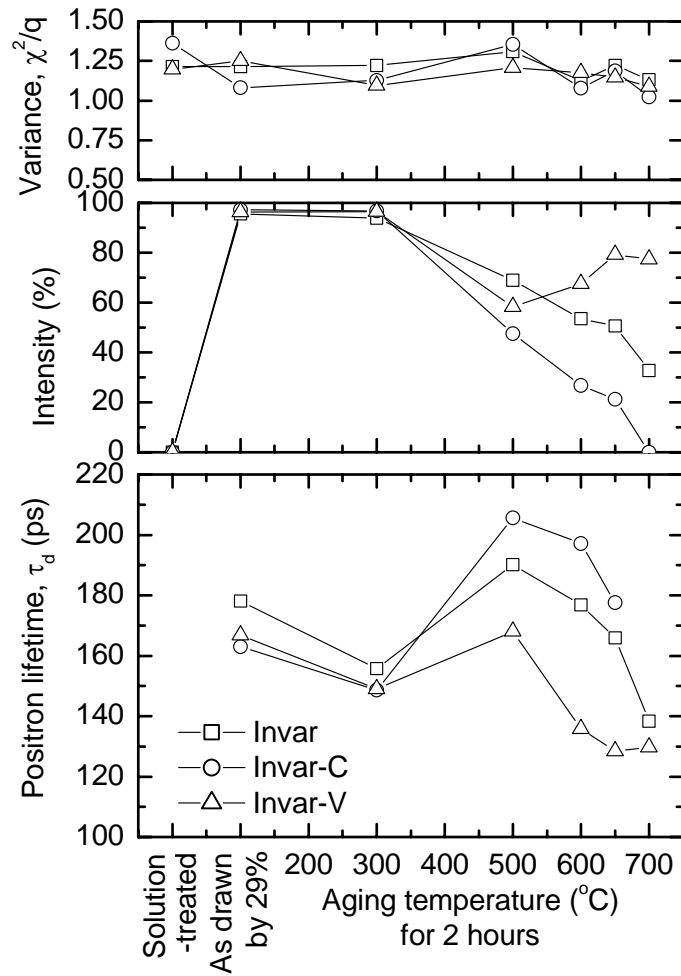


Figure 3.4 Lifetime of positron annihilated at defects of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions (drawing reduction: 29%).

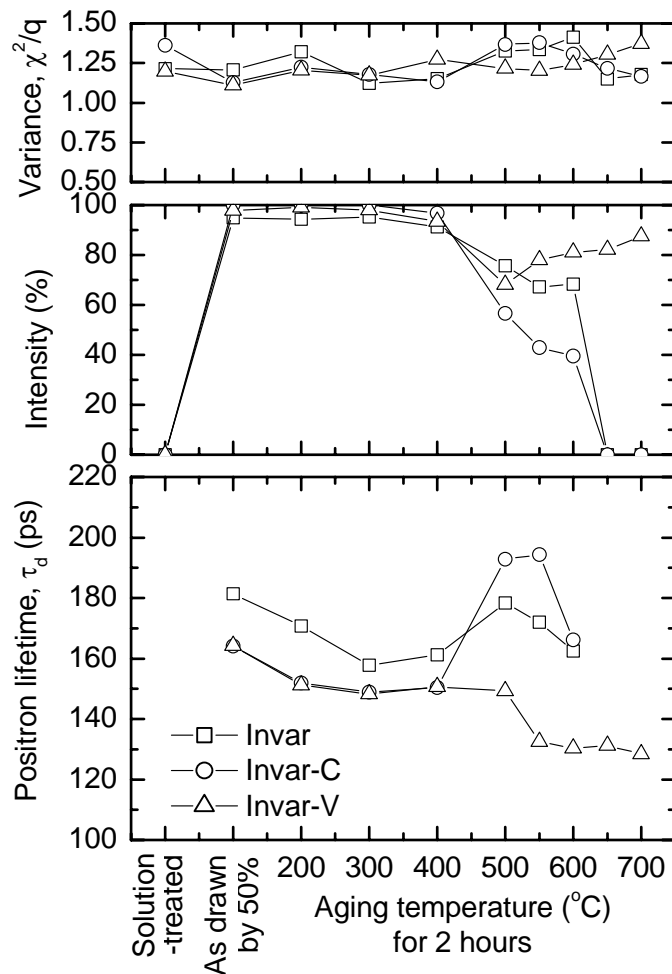


Figure 3.5 Lifetime of positron annihilated at defects of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions (drawing reduction: 50%).

3.3.2 ミクロ組織および析出物

Figure 3.6 ⁷⁾に、固溶化熱処理材、50%引拔材、引拔-時効処理材の光学顕微鏡ミクロ組織を示す。固溶化熱処理状態では等軸のオーステナイト組織であり、引拔状態では結晶粒が引拔方向に延伸した加工組織となっていた。引拔後の時効温度を上げていくと、550 以下ではいずれの供試合金も変形した加工組織のままであるが、650 時効ではInvarとInvar-Cは全体的に再結晶が生じて微細な等軸組織になったのに対し、Invar-Vは変形した加工組織のままであった。

なお、Fe-36wt%Ni 合金は通常オーステナイト相であるが、Fe-Ni 系ではNi 濃度の

低下や加工によりマルテンサイト相に変態することがある。そこでマルテンサイト相の有無を確認するため、引拔材及び状態図上でフェライト相生成温度域である 400 時効材について X 線回折を行ったところ、Figure 3.7 に示すように、回折ピークはオーステナイト相のみでマルテンサイト相は検出されなかった。

次に、引拔材及び引拔-時効処理材の透過型電子顕微鏡観察を行った。Figure 3.8⁷⁾ に、Invar の (a) 引拔材、(b) 引拔-300 時効材、(c) 引拔-550 時効材及び (d) 引拔-650 時効材の電子顕微鏡写真を示す。引拔材には、加工で導入された変形双晶やすべり帯、転位等の格子欠陥による強いコントラストが広い範囲で見られ、300 時効処理材でも同様だった。550 時効処理材では、引拔材よりも転位密度が減少し、大きさ 100nm 程度のサブグレインらしきものが見られたが、その詳細は不明である。650 時効では、再結晶が進行して双晶と僅かな転位を含む組織を呈していた。

Figure 3.9⁷⁾ に、Invar-C と Invar-V の引拔-550 時効材の電子顕微鏡写真、析出物の電子回折像及び EDX 分析結果を示す。Invar-C では、Figure 3.9(a) のように 1 μm 弱の大きさの析出物が観察された。Figure 3.9 (c) に示すように、EDX 分析によるとこの析出物の組成はほぼ C であることが分かる。Figure 3.9 (b) の電子線回折像は不明瞭なハロー状態であり、回折リングから d 値を求めると、中心に近い側から、0.35nm、0.21nm、0.12nm であり、グラファイトの d 値 0.348nm ($hkl=002$)、0.2127nm (100)、0.1228nm (110) とほぼ一致した。また、650 時効材にも同様に更に成長したグラファイトが析出していた。Invar-V には、Figure 3.9 (d) に示すように大きさ約 200nm の析出物が観察された。Figure 3.9 (e) 及び (f) の EDX 分析結果と電子線回折像が示すように、この析出物は主に V と C を含有しており、その電子線回折像から格子定数 0.42nm の面心立方構造であった。C 欠陥を含む VC は格子定数 0.41 ~ 0.42nm の B1 構造と報告されており、Invar-V に観察された析出物は VC であると同定された。

これらの組織変化を 2 . 3 . 1 項の Figure 2.1 に示す硬さと対比すると、Invar と Invar-C の場合、500 以上の時効処理に伴い硬さが低下するのは加工組織の回復が始まるためであり、時効温度 650 以上では再結晶組織となって固溶化熱処理状態

と同程度の硬さにまで低下するのに対し，Invar-Vの場合，650 時効ではVCが析出し，再結晶が遅れ二次硬化を生じることを示している。

ここで，Fe-Ni系インバー合金の熱膨張や磁性に関わる特性が，Fe-Fe或いはFe-Ni原子対の原子間距離に強く影響されている^{11,12)}ことから，各供試合金の格子定数を調べた。Figure 3.10⁷⁾に，引抜方向に平行な断面について試料を回転させながらX線回折を行って得られた格子定数を，組成に近いFe-Ni合金の先行研究結果^{13,14)}と併記して示す。回折ピークには結晶面間隔の分布に応じた広がりがあり，図示しているのは{111}，{200}及び{220}回折ピーク位置から求めた格子定数の平均値である。固溶化熱処理状態の格子定数は，固溶Cの影響でInvarよりInvar-CとInvar-Vの方が大きい。引拔すると程度に差はあるもののいずれの供試合金も格子定数が低下した。時効温度300～650 ではInvar-Cの格子定数が最大でInvarが最小の順であり，650 時効の格子定数は，Invarでは固溶化熱処理状態とほぼ同程度にまで増加したのに対し，Invar-Cと特にInvar-Vは固溶化熱処理状態よりも低下していた。

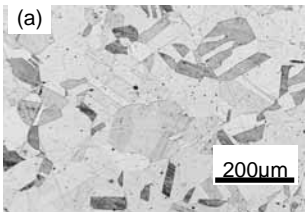
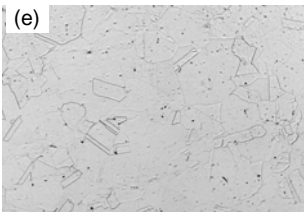


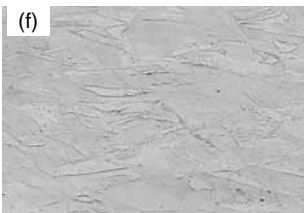
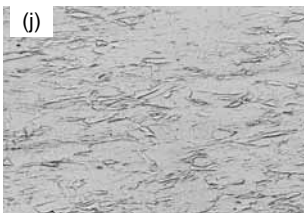
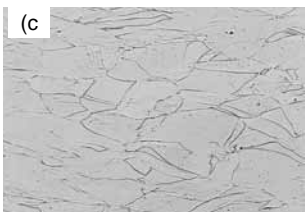
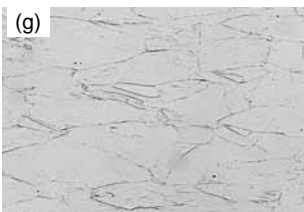



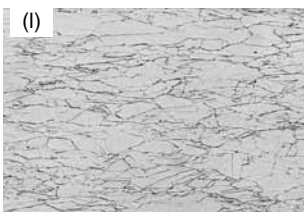
	Invar	Invar-C	Invar-V
Solution -treated	(a) 	(e) 	(i) 
As drawn	(b) 	(f) 	(j) 
Drawn and aged at 550°C	(c) 	(g) 	(k) 
Drawn and aged at 650°C	(d) 	(h) 	(l) 

Figure 3.6 Optical micrographs of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ⁷⁾.

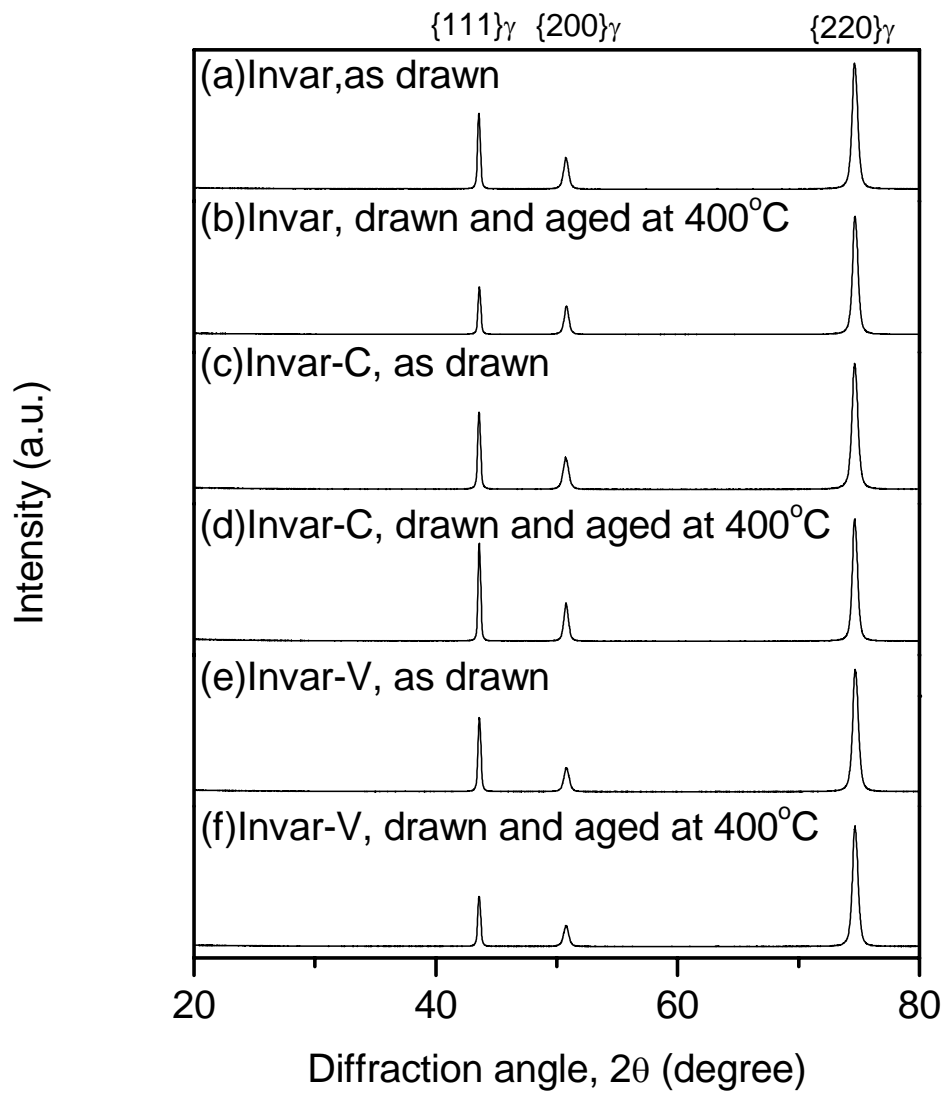


Figure 3.7 XRD spectra of Invar alloys in cold-drawn and 400°C aged conditions.

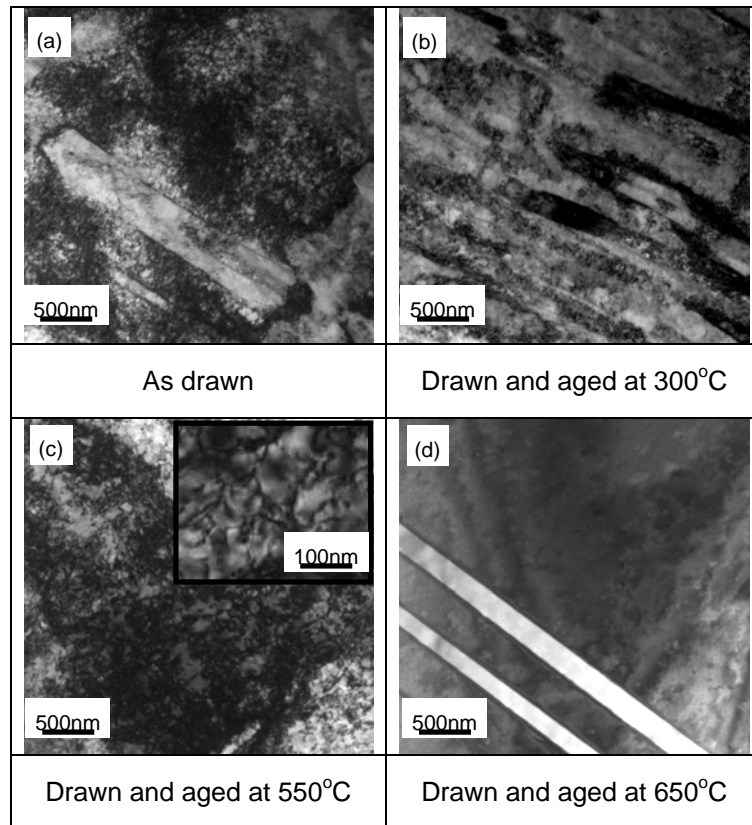


Figure 3.8 Transmission electron micrographs of Invar alloy in cold-drawn (a), drawn and aged at 300°C (b), drawn and aged at 500°C (c) and drawn and aged at 650°C (d) conditions ⁷⁾.

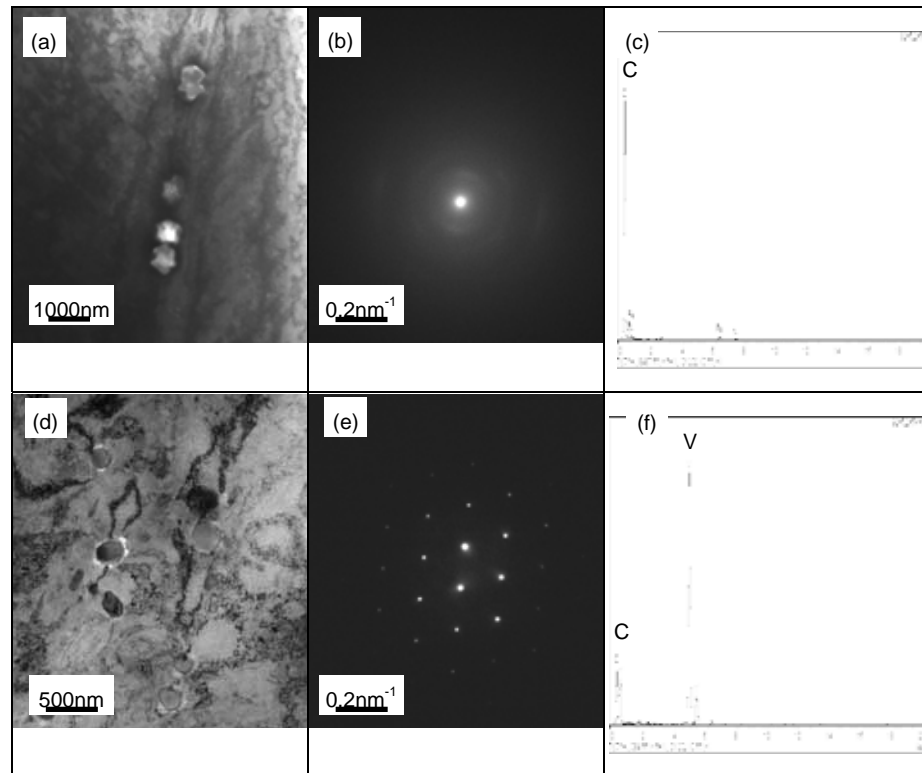


Figure 3.9 Transmission electron micrographs, (a) and (d), electron diffraction patterns, (b) and (e), and EDS spectra, (c) and (f), of the precipitates observed in Invar-C and Invar-V in 550°C aged condition. (Upper row: Invar-C, lower row: Invar-V) ⁷⁾

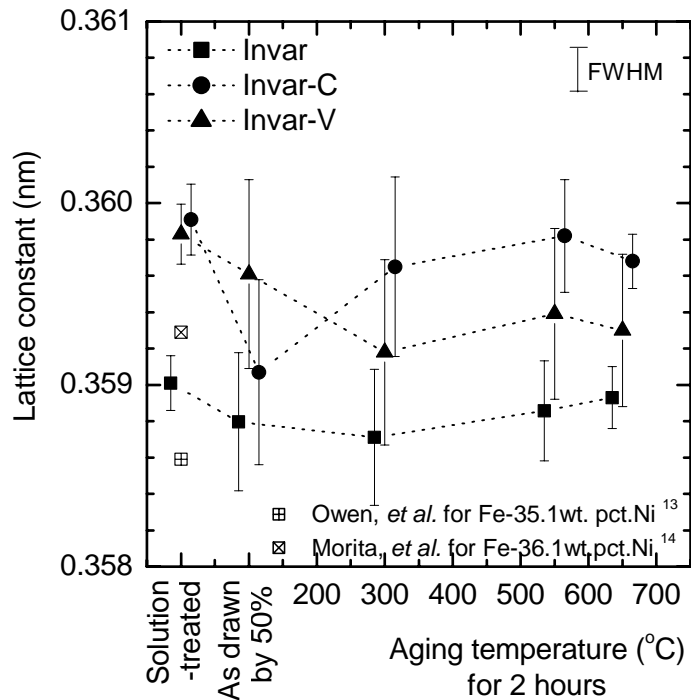


Figure 3.10 Lattice constants of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ⁷⁾.

3.3.3 500 近傍時効材の熱膨張上昇について

本項では、2.3.2項のFigure 2.4 にみられるように、Invar引抜材を 500 近傍で時効処理したときに、固溶化熱処理材や引抜材よりも熱膨張係数 α_{50-150} が異常に大きくなる現象に焦点を当てた。 α_{50-150} に及ぼす焼鈍温度の影響をより詳細に調べた結果がFigure 3.11 ¹⁵⁾である。焼鈍温度が 500 のときに α_{50-150} は最大となった。そこで、500 焼鈍材の高熱膨張化の原因を追究することを目的として、引抜により導入された異方性や格子欠陥と熱膨張との関連を調査し、本現象の発現メカニズムについて考察を行った。

まず、500 焼鈍材の高熱膨張化が、引抜材特有の現象かどうかを調べるため、固溶化熱処理材を引抜加工なしで 500 焼鈍したときの平均熱膨張係数 α_{50-150} を測定した。その結果をFigure 3.12 に示す。引抜加工なしでも 500 で焼鈍すると α_{50-150} が上昇する現象がみられた。500 焼鈍後の α_{50-150} は、焼鈍時間が長いほど高くなる

傾向があった。

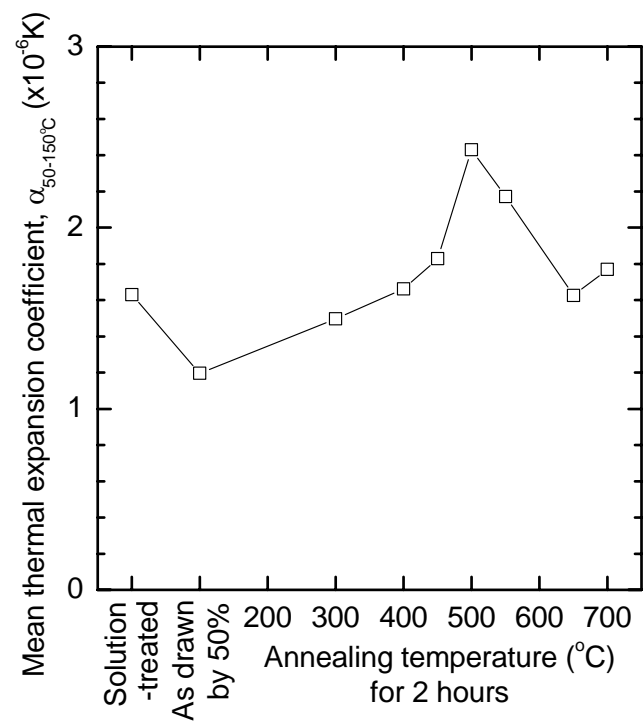


Figure 3.11 Effects of cold-drawing and annealing temperature on mean thermal expansion coefficient between 50 and 150°C ¹⁵⁾.

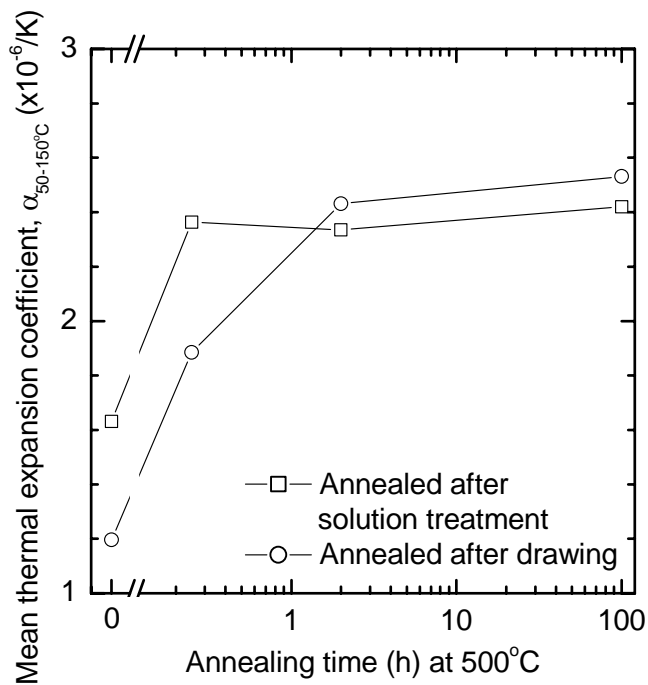


Figure 3.12 Effects of cold-drawing and annealing time at 500°C on mean thermal expansion coefficient between 50 and 150°C.

熱膨張に關与する因子の一つとして、結晶方位の影響が考えられる。そこで、引拔加工により、結晶方位異方性がどのように変化するかを調べた。Figure 3.13¹⁵⁾に、固溶化熱処理材、引拔材、引拔-焼鈍材のX線回折スペクトルを示す。固溶化熱処理材のスペクトル(a)は、 $\{111\}$ 回折ピークが最も高く、等方的な結晶粒分布を有していた。引拔材の場合、引拔方向に平行な面からのスペクトル(b)は $\{111\}$ や $\{200\}$ より $\{220\}$ 面からの回折ピークが高くなっており、半径方向に平行な面からのスペクトル(c)は $\{111\}$ 回折ピークが高くなっていることから、引拔加工により異方性が生じており、引拔方向に平行な断面に $\{011\}$ 面、引拔方向に $\langle 011 \rangle$ 方向を有する組織が発達していることが分かる。この異方性は、引拔後に 550 -2hの焼鈍を施した場合((d)および(e))も同様の傾向を保っていた。しかし、引拔-650 焼鈍材では、引拔方向(f)および半径方向(g)ともに固溶化熱処理材と同様のスペクトルとなっており、等軸化が進行したことを示している。Figure 3.6 に示したように、ミクロ組織観察によっても、650 で焼鈍すれば再結晶することを確認した。このように、引拔加工によって導入された異方性は、焼鈍しても 550 以下の焼鈍温度では残存していることが分かった。

加えて、引拔方向に発達した $\{220\}$ 面の面間隔をX線回折角から求めた。Figure 3.14¹⁵⁾に、 $\{220\}$ 面間隔に及ぼす引拔加工および焼鈍の影響を示す。 $\{220\}$ 面間隔は、引拔によりやや減少するが、550 焼鈍により固溶化熱処理材と同程度に増加し、650 焼鈍では更に増加した。

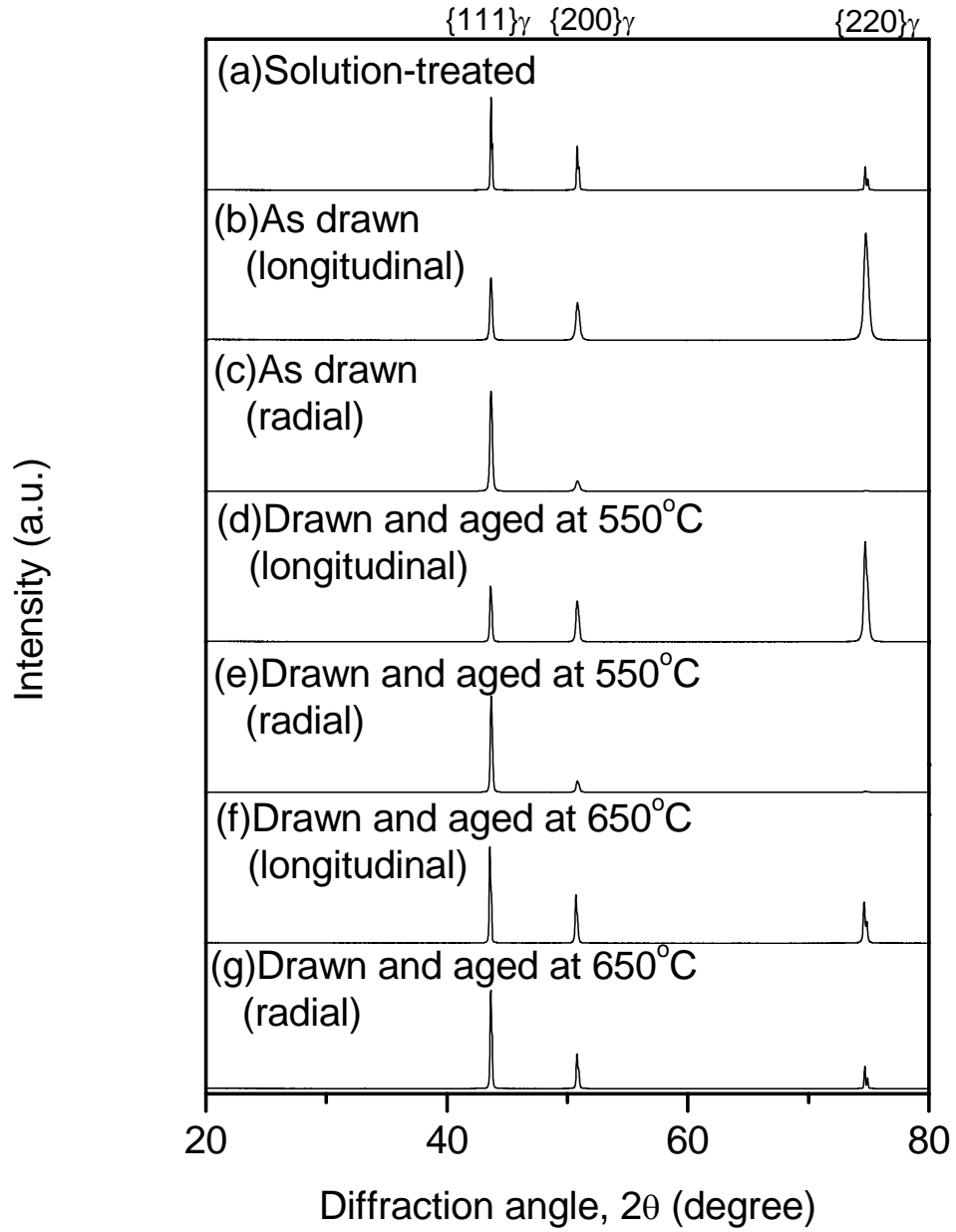


Figure 3.13 XRD spectra of Invar alloy in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ¹⁵⁾.

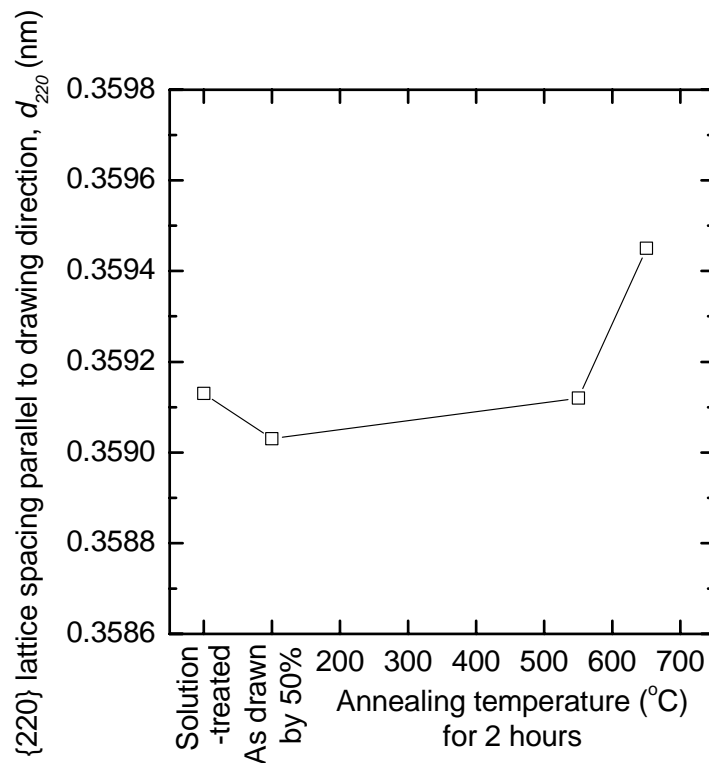


Figure 3.14 {220} lattice spacing calculated from the XRD spectra measured on the cross-sectional surface parallel to drawing direction ¹⁵⁾.

熱膨張に影響する因子として二つめに考慮したのは格子欠陥である。Figure 3.5 で示したように、500 で 2h 焼鈍すると陽電子消滅実験において長寿命となる欠陥成分が現れる。そこで、焼鈍温度 500 において、0.25 ~ 100h 保持した場合の寿命値の変化を調べた。Figure 3.15 ¹⁵⁾ 及び Figure 3.16 ¹⁵⁾ に、平均陽電子寿命値及び欠陥成分の寿命値を示す。焼鈍時間が長くなるのに伴い、欠陥での消滅割合は減少し、100h 保持では 20% 未満まで減少するが、欠陥の寿命値は殆ど変化がみられなかった。

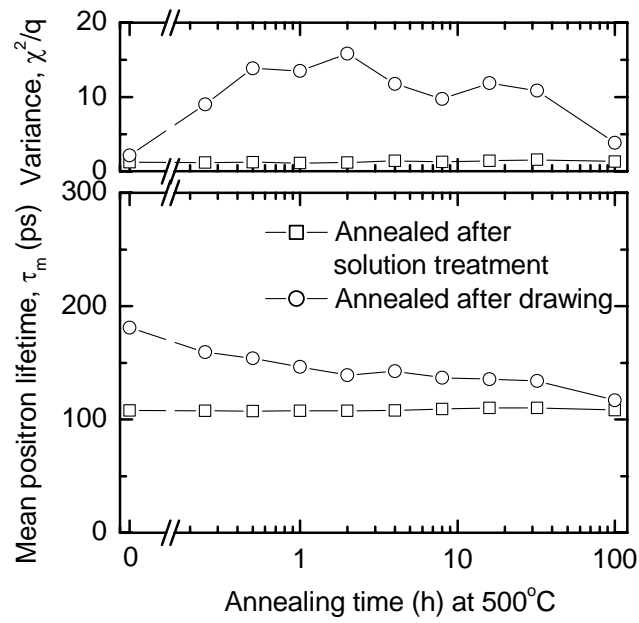


Figure 3.15 Effects of cold-drawing and annealing time on mean positron lifetime of Invar alloy annealed at 500°C ¹⁵⁾.

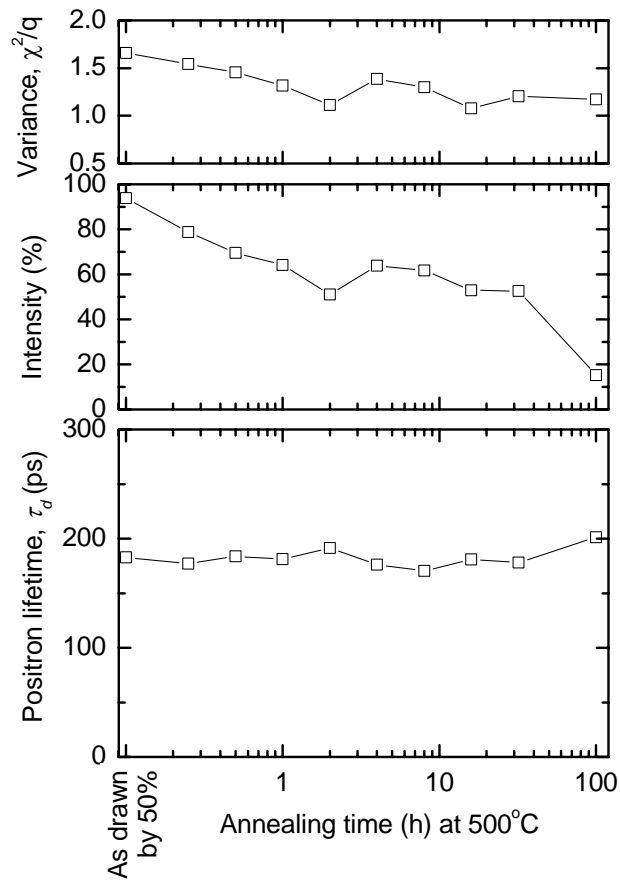


Figure 3.16 Effect of annealing time at 500°C on lifetime of positron annihilated at defects of Invar alloy ¹⁵⁾.

500 焼鈍材の高熱膨張に関して，三つめに検討したのは磁気特性の側面である。インバー合金が低熱膨張を呈する原理は，温度上昇に伴う格子振動に起因する膨張と，自発体積磁気ひずみの消失による収縮の相殺であり，熱膨張と磁性には深い関係がある。Figure 3.17(a) ¹⁵⁾に，固溶化熱処理材，引拔材，引拔-焼鈍材の磁気変態温度 T_c 近傍における自発磁化曲線を示す。同図に自発磁化減少部分を直線近似して $M=0$ に交差する温度から求めた T_c を記載した。温度の上昇に伴って磁化は小さくなり， T_c を超えると自発磁化はほぼゼロとなるが， T_c に焼鈍温度の影響がみられた。固溶化熱処理材と引拔材とでは T_c はほぼ同じであり，引拔後に 300 -2h焼鈍した場合も変わらない。しかし，引拔後に 500 -2h焼鈍した場合は T_c は明らかに上昇し，650 -2h焼鈍すると低下した。

このような 500 焼鈍による T_c 上昇について，引拔-焼鈍材特有の現象がどうかを調べるため，固溶化熱処理材をスタートとして 500 -100h焼鈍したときの自発磁化を調べた。この結果を，引拔材に 500 -100h焼鈍した場合の自発磁化曲線と共にFigure 3.17(b) ¹⁵⁾に示す。これら 2 状態の曲線はほぼ重なっており， T_c も高くなっていた。以上の結果より，引拔加工有無に関わらず，500 近傍で焼鈍すると T_c は上昇することが分かった。

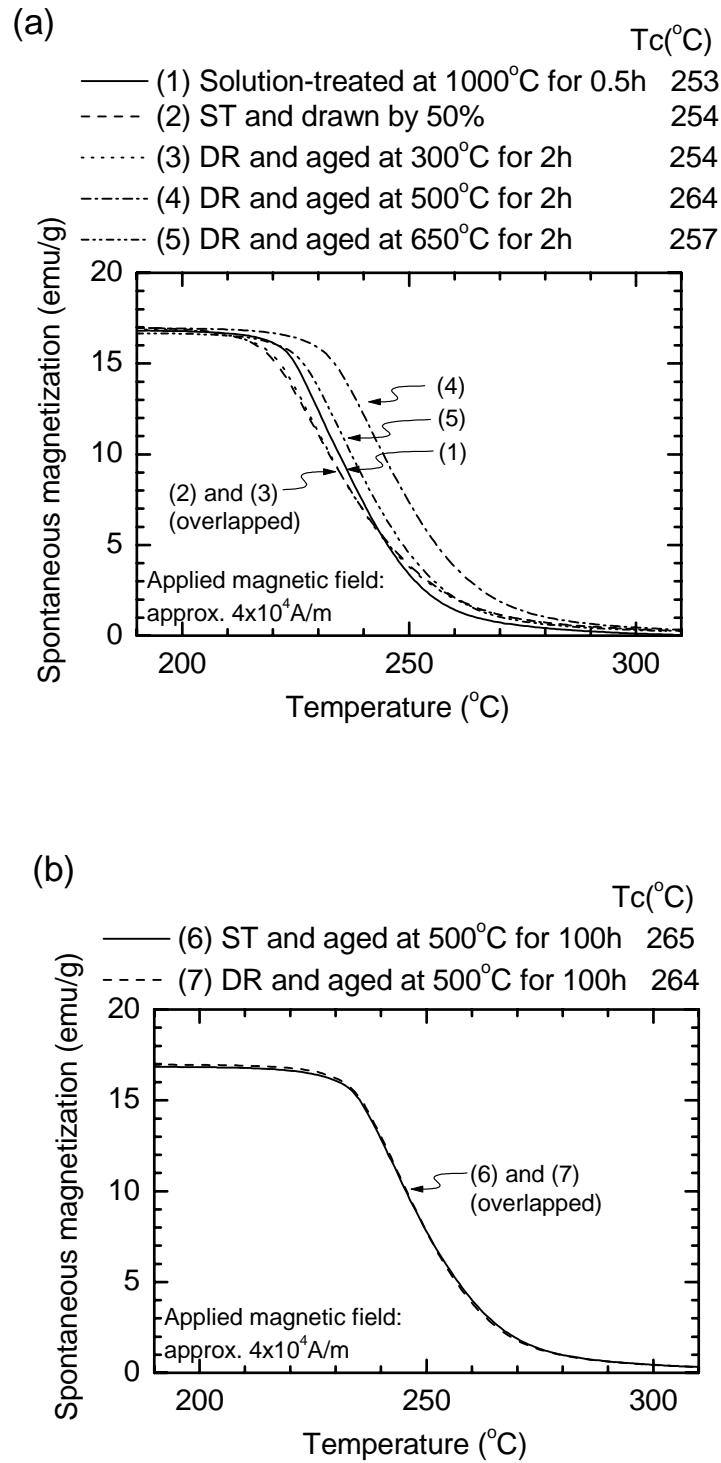


Figure 3.17 Effect of annealing temperature on spontaneous magnetization of Invar alloy (a) and effect of cold-drawing on spontaneous magnetization of Invar alloy annealed at 500°C (b) ¹⁵⁾.

最後に、四つめに検討したのは合金元素の偏析である。約 36%Ni を中心としたいいわゆるインバー組成の Fe-Ni 合金の熱膨張は Ni 濃度に対して敏感に変化する。この理由として、Fe 原子周りの最隣接原子の種類と数が変化するとスピン配列も強磁性 反強磁性的に変化するとの説¹⁶⁾や、Fe-Ni 合金内に低 Ni で安定な反強磁性 γ_1 状態と高 Ni で安定な強磁性 γ_2 状態とが存在するとの説¹⁷⁾などがあり、いずれにしても Ni 濃度と密接に関係した磁性の変化の影響が熱膨張挙動にも現れると考えられている。また、合金内の微視的な濃度ゆらぎの存在を仮定すると、インバー特性を説明できるとする報告¹⁸⁾もある。Figure 3.18 に、TEM 付属 EDX にて測定した Fe と Ni 濃度のラインプロファイルを示す。固溶化熱処理材に比べて 500 °C-100h 焼鈍材の方が、Ni 濃度の増減が顕著になる傾向がみられた。ただし、測定ピッチは約 2nm であるが試料に入射した電子線ビーム径が約 10nm あり、空間分解能はそれほど高くはないため、Ni 濃度のゆらぎが真に生じているかどうかについては詳細な追加調査が必要である。

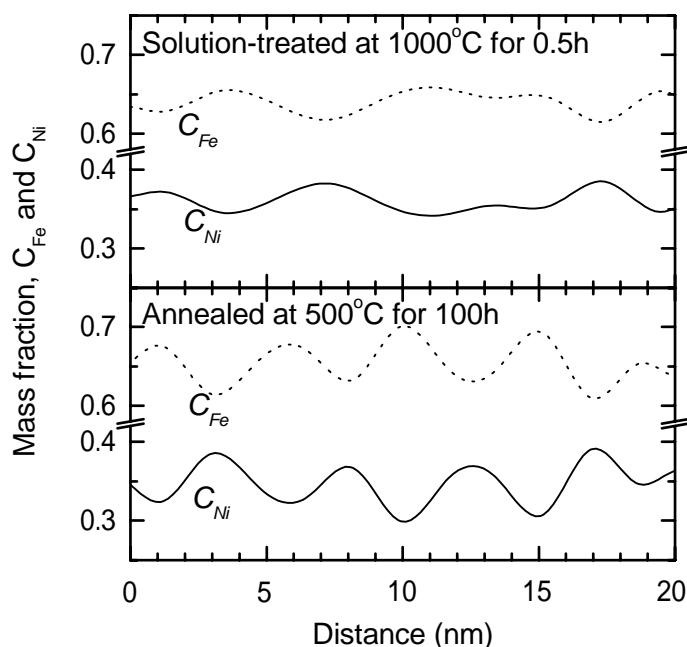


Figure 3.18 Concentration distribution of Fe and Ni of Invar alloy in solution-treated and 500°C-100h annealed condition.

以上の結果を基に，Fe-36%Ni合金を500℃近傍で焼鈍した場合に，熱膨張が異常に大きくなる原因について以下に考察する。Figure 2.4 に示したように，引抜後500℃焼鈍材は，固溶化熱処理材と比較して α_{50-150} が大きく上昇した。本研究の供試合金に組成が近いFe-34.8%Ni合金の熱膨張係数は，結晶方位により変化し，室温以上では[1-10]方向の方が[001]方向より大きくなるとの報告¹⁹⁾がある。本実験においては，既述したように，引抜方向に平行な断面に{011}面，引抜方向に<011>方向を有する組織が発達し，引抜加工による異方性が生じていた。もし，この異方性が500℃焼鈍材の高熱膨張に関係があるとするならば，熱膨張係数が小さい引抜材と高い500℃焼鈍材との間で，結晶方位の配向性に差異があるはずである。しかしながら，550℃で焼鈍しても異方性は引抜材と同様に保たれたままであり，配向性に変化が現れるのは再結晶が始まる650℃以上の焼鈍の場合である。つまり，500℃焼鈍材で高熱膨張となる現象は，引抜異方性と無関係だといえる。

次に，格子欠陥の影響について考察する。引抜-焼鈍材の熱膨張変化を示すFigure 2.4 と陽電子の欠陥寿命変化を示すFigure 3.5 は，500℃焼鈍材でピークとなるところが類似しており，両者に関係がある可能性があることから検討を行った。Figure 3.12 に示したように，500℃焼鈍材の高熱膨張化は，引抜材スタートでも固溶化熱処理材スタートでも生じる。もし，引抜-500℃焼鈍材の陽電子寿命でみられた長寿命の欠陥成分が熱膨張と関係あるならば，同じく高熱膨張になる固溶化熱処理-500℃焼鈍材にも長寿命成分がみられるはずである。しかしながら，Figure 3.15 に示すように，固溶化熱処理材を500℃で焼鈍しても格子欠陥に対応する長寿命成分はみられなかった。更に，引抜材を500℃で焼鈍すると，Figure 3.16 のように焼鈍時間が長くなるのに伴って欠陥強度は減少するが，Figure 3.12 の熱膨張係数は殆ど変化していない。以上の結果から，500℃焼鈍材の高熱膨張化に関して，格子欠陥は直接には関係していないことが分かった。

最後に，磁気変態温度 T_c の観点から考察する。 T_c は500℃焼鈍材のみ顕著に上昇した。 T_c はCなどの固溶原子の存在により格子定数が大きくなると上昇することがある

²⁰⁾が, Figure 3.14 に示したように, 同じく高熱膨張化していた引抜-550 焼鈍材の {220}面間隔は固溶化熱処理材と同等であり, Tc上昇は格子定数の影響ではない。他にTcに影響する因子としては, Ni濃度の影響が考えられる。面心立方構造のFe-Ni合金のTcは, インバー組成域近傍ではNi濃度の増加に伴って上昇する²¹⁾ことが知られている。もし, 本供試合金の中にNi濃度の微視的なゆらぎがあって, 500 焼鈍により高Ni濃度と低Ni濃度の領域形成が促進されることがあれば, 高Ni濃度領域のNi濃度は合金全体の平均値 (35.79mass%) より高くなり, パルクのTcにも影響を与える可能性がある。Figure 3.18 に示したように, 固溶化熱処理材に比べて, 500 -100h焼鈍材では, Ni濃度プロファイルが小さい間隔で激しく上下しており, Ni濃度の不均質化が促進されている可能性は十分にあると考えられる。更に, 500 焼鈍材の特徴である高₅₀₋₁₅₀は, Fe-36wt%Niよりも高Ni濃度のFe-Ni合金にみられる現象でもあり, このことから微視的なNi濃度の増減, 即ちFe-Ni原子対数の増加或いはFe-Fe原子対数の減少が, 500 焼鈍材の高熱膨張化の理由であると推測される。

3.3.4 引抜材の熱膨張低下について

Fe-36wt%Ni合金の格子欠陥と組織変化に及ぼすC, V添加及び引抜-時効処理の影響と, これらが熱膨張に与える変化について以下に考察する。本結果のうち熱膨張に関しては, 自発磁化及び格子定数の変化と併せて考えると, 凡その部分は反強磁性相₁と強磁性相₂からなるWeissの2モデル¹⁷⁾を基にして定性的に説明可能と考える。しかしながら, 引抜材の挙動についてはこれだけでは説明できない部分があり, 格子欠陥等との関わりの観点から解釈を試みた。

固溶化熱処理状態では, 陽電子寿命測定結果(Figure 3.3)から格子欠陥が殆ど存在しないオーステナイト単相の組織である。格子定数はC添加により増加しており(Figure 3.10), 八面体位置に侵入型に固溶したCがFe-Fe原子間距離を伸ばすことにより, 格子定数が小さい反強磁性₁よりも格子定数が大きい強磁性₂をより安定化し, 自発磁化やTcの上昇(Figure 2.6(a))をもたらしていると考えられる。この侵入C

の作用のため、Invar-Cでは加熱しても μ_2 、 μ_1 への変化が生じがたく熱膨張が大きくなっている(Figure 2.3)と推察される。VをCと同時に添加したInvar-Vでは、格子定数はC単独添加の場合と同じくらい大きくなるが、V原子の飽和磁気モーメント低下作用²²⁾のため、自発磁化やTcへのCの効果を減殺すると共に、熱膨張を更に上昇させている。

引抜加工を施すと、原子空孔や転位等の格子欠陥が導入される。陽電子寿命(Figure 3.5)から、空孔型の欠陥が生じていることが分かるが、C添加したInvar-CとInvar-Vの欠陥成分の寿命はInvarよりも短寿命である。このInvar-CとInvar-Vに生じた欠陥がどのようなものか明らかではないものの、Cが関与した空孔型欠陥の可能性がある。Cを含有するFe-Ni合金では、引張変形による加工ひずみを打ち消すようにC-空孔対が生成して歪み時効硬化を起こすと言われており²³⁾、このようなC-空孔複合型の欠陥が生じている可能性が考えられる。もしくは、このようなC-空孔複合型欠陥が形成されることにより、単空孔のクラスタリングが抑制されたため、C添加した合金では欠陥寿命が短く、C無添加では空孔の一部が空孔クラスタを形成して欠陥寿命が長くなったことも考えられる。或いは、2種以上の欠陥が混ざり平均陽電子寿命に差を生じている可能性もある。また、引抜により、格子定数の減少(Figure 3.10)や自発磁化の低下(Figure 2.6(a))が生じている。これは強磁性 μ_2 が不安定となり反強磁性 μ_1 が増加したことを示すものでもあろう。ここで、引抜により熱膨張が減少した理由を考える。もし、冷間加工時のすべりによるFe-Fe原子対の増加が低熱膨張化の原因^{24,25)}だとすると、このFe-Fe原子対は強磁性ペアでなければならない。なぜならば、低熱膨張をもたらすのは温度上昇に伴う強磁性 μ_2 、反強磁性 μ_1 変化による収縮であり、 μ_2 が少ないとこの作用が小さくなるからである。しかし、本実験では逆に、格子定数の減少や自発磁化の低下のように μ_2 の減少を示唆する結果となっており、引抜による低熱膨張化の理由は別にあると考えるのが妥当だと思われる。例えば、空孔が導入されると格子定数は平均として小さくなる。空孔の回復過程においては、緩和された空孔位置に原子が再配置され全体の格子点数は少なくなるため体積は小さくなることか

ら、空孔の存在が熱膨張低下の原因(の一つ)と考えても不自然ではない。実際、Invar の ϵ_{50-150} は、300 時効材の方が引抜材よりもやや高くなっており(Figure 2.4)、この温度域で生じる反応を考えると空孔の回復が影響した可能性がある。一方で、Invar-Cでは 300 時効で ϵ_{50-150} が上昇していないことと矛盾しているように見えるが、これらは陽電子寿命から分かるように引抜時に導入された欠陥種が異なり、また寿命値が短いことから、元々格子緩和が小さい、即ち体積効果が小さい空孔性欠陥だったと考えることもできる。しかし、熱膨張に関しては、Invar-CとInvar-Vの引抜材で著しく低下したことを考えると、Cが関与する格子欠陥の方が遥かに影響が大きい。しかも、300 時効材でも低熱膨張を維持していることから、空孔ではなく転位とCからなる欠陥が影響していると思われるが詳細は不明である。

3.4 結言

Fe-36wt%Ni 合金(Invar)、Invar に C を約 0.2wt%添加した Invar-C、及び Invar に C と V をそれぞれ約 0.2wt%と 0.8wt%添加した Invar-V を供試合金とし、固溶化熱処理状態、引抜状態及び引抜-時効処理状態の格子欠陥と組織変化を調査した。更に、Invar を熱処理したときの熱膨張特性変化に関して、500 焼鈍時の高熱膨張化の原因について、種々側面から考察を行い、以下の知見を得た。

(1) 引抜加工を受けた Fe-36wt%Ni 合金に導入された格子欠陥の中で、空孔性の欠陥は300 以下の時効処理により回復し、転位性の欠陥は500 以上で回復を開始した。但し、C を含有する合金では、これら空孔性欠陥及び転位における陽電子寿命はC 無添加合金よりも短かった。

(2) C 添加した Invar-C では、引抜後 500 ~ 550 時効処理すると陽電子寿命の急激な上昇がみられ、これはグラファイトの析出によるものであり、C、V を添加した Invar-V では、550 以上の時効で陽電子寿命が比較的短い欠陥が現れるが、これは VC 析出に

対応するものであった。

(3) Fe-36wt%Ni合金を 500 ~ 550 で時効処理すると熱膨張係数₅₀₋₁₅₀ が異常に大きくなる現象に関して、結晶方位異方性または格子欠陥の影響ではない。熱膨張係数の上昇に加えTcが高温側に移動するのは、Ni濃度が 36wt%以上に増加したときに見られる現象と類似しており、微視的なNi濃度ゆらぎの増幅によるFe-Ni原子対数の増加によるものと推測される。

(4) 引拔加工により熱膨張係数₅₀₋₁₅₀ が低下する現象に関して、引拔で導入された空孔性欠陥、または、Cを含有する合金の場合はC-転位複合型の欠陥が原因と推測される。

参考文献(第三章)

- 1) S. Chikazumi and T. Mizoguchi: *Kotai butsuri*, 3(1968), 67.
- 2) Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi: *Mat. Sci. Forum*, 105-110(1992), 1225.
- 3) D. C. Connors and R. N. West: *Phys. Lett.*, 30A(1969), 24.
- 4) B. Bergersen and M. J. Scott: *Solid State Commun.*, 7(1969), 1203.
- 5) P. Kirkegaard and M. Eldrup: *Compt. Phys. Commun.*, 7(1974), 401.
- 6) Y. Shirai: *Materia Jpn.*, 37(1998)1, 61.
- 7) K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue and Y. Shirai: *Tetsu-to-Hagane*, 99(2013), 380.
- 8) C. Hidalgo, G. González-Doncel, S. Linderöth and J. San Juan: *Phys. Rev. B*, 45(1992), 7017.
- 9) M. J. Puska and R. M. Nieminen: *J. Phys. F*, 13(1983), 333.
- 10) A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila and P. Moser: *Phys. Rev. B*, 25(1982), 762.
- 11) M. Shiga: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, 17(1978), 582.
- 12) T. Yokoyama and K. Eguchi: *Phys. Rev. Lett.*, 107(2011), 065901.
- 13) E. A. Owen, E. L. Yates and A. H. Sully: *Proc. Phys. Soc.*, 49(1937), 315.
- 14) H. Morita, A. Chamberod and H. Fujimori: *Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys*, ed. by K. C. Russell et al., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, (1990), 159.
- 15) K. Nakama, S. Tatsutani¹, K. Sugita and Y. Shirai: *J. Japan. Inst. Metals*, 77(2013), 537.
- 16) E. I. Kondorsky and V. L. Sedov: *J. Appl. Phys.* 31(1960), 331S.
- 17) R. J. Weiss: *Proc. Phys. Soc.* 82(1963), 281.

- 18) Y. Kachi: Kotai butsuri 3(1968), 499.
- 19) H. Kagawa, J. Kawamura and S. Chikazumi: Collected Abstracts of the Autumn Meeting of the Physical Society of Japan (1981), 141.
- 20) G. F. Bolling, A. Arrott and R. H. Richman: Phys. Stat. Sol. 26(1968), 743.
- 21) S. Chikazumi: Physics and Applications of Invar Alloys, (Maruzen, Tokyo, 1978) , 3.
- 22) H. Fujimori: Physics and Applications of Invar Alloys, ed. by H. Saito et al., Maruzen, Tokyo, (1978), 80.
- 23) K. S. Rose and S. G. Glover: Acta Metall., 14,(1966), 1505
- 24) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, ed. by H. Saito et al., Maruzen, Tokyo, (1978), 474.
- 25) H. Kagawa: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., A, 51(1985), 757.

第四章 Fe-36wt%Ni-0.2wt%C インバー合金の硬さに及ぼす析出炭化物の影響

4.1 緒言

第二章において、インバー合金の強度上昇に関して、CとVを添加してV炭化物を時効析出させること有効であることが分かった。更に、C,Vの添加は固溶化熱処理状態の熱膨張を上昇させる方向にあるが、時効析出後は熱膨張が低下することも明らかになった。従って、高強度と低熱膨張の両特性を満たすためには、合金炭化物による析出強化を利用しつつ、熱膨張の観点からは炭化物を生成する元素(例えばCやV)が析出後にマトリクスから排出されるように合金成分を設計することが基本的な考え方となる。

ここで、第二章で示したように、V炭化物はB1構造、即ちいわゆるNaCl型であり、その格子定数は、C原子の充填率により $0.4136\text{nm}(\text{VC}_{0.75}) \sim 0.4182\text{nm}(\text{VC})$ に変化すること¹⁾が知られている。これは、Fe-36wt%Ni合金マトリクスの構造(面心立方構造)に類似しており、格子定数(0.36nm)も近い。従って、硬質粒子であるV炭化物が分散析出することによる強化だけでなく、V炭化物がマトリクスと整合に析出することにより析出物周囲に歪みをもたらすことによる強化も寄与している可能性がある。

整合粒子による析出強化とは、析出粒子と転位との相互作用により生じるものである。転位が析出粒子を切って動く場合には、転位-粒子間の弾性相互作用によるものと、転位が析出粒子を切って移動する場合に新たに生成する逆位相境界(APB)の界面エネルギーに由来するものとがある。前者の弾性相互作用の影響により増加するせん断応力 τ_1 は、式 4.1 のように表される。

$$\Delta\tau_1 \propto G\varepsilon^{3/2}(r \cdot f)^{1/2} \dots \text{式 4.1}^{2,3)}$$

ここで、 G は剛性率、 ε は析出物とマトリクスとの格子定数差に比例するミスフィット歪み、 r は析出物半径、 f は析出物体積率である。一方、後者のメカニズムによるせん断応力増加量 τ_2 は、式 4.2 で表される。

$$\Delta\tau_2 \propto \gamma^{3/2} f^{1/3} (r/G)^{1/2} \dots \text{式 4.2}^{3,4)}$$

はAPBエネルギーである。界面が非整合なときや粒子間距離がある程度大きいときのように転位が粒子を切ることができない場合は、転位は粒子の周りにループを残し迂回して動く。このとき 転位が粒子の周りにループを生成するのに必要な応力 τ_3 は、式 4.3 のように表される。

$$\tau_3 = Gb/l \dots \text{式 4.3}^{4)}$$

ここで、 b はバーガーズベクトル、 l は粒子間距離である。従って、どの程度析出強化するかは、析出物とマトリクスとのミスフィットの大きさ、析出物のサイズ、量、種類及び分布に影響される。本章では、Fe-36wt%Ni 合金をより強化するために有効な合金炭化物種を見出すことを目的として、マトリクスと構造に近い NaCl 型炭化物を生成することが期待される各種合金元素を添加した Fe-36wt%Ni-0.2wt%C 合金を用い、加工-時効後の硬さや熱膨張係数の測定を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

まず、NaCl型炭化物を生成することが期待される合金元素の選択を行った。Table 4.1 に、候補となる合金元素とその炭化物に関するデータ^{1,5)}を示す。これらの炭化物は理想的なNaCl型格子からC原子が欠けた化合物を生成しやすく、C原子の充填率により格子定数が異なる。また、時効処理により大きな析出硬化を得るためには、時効前に十分な固溶化状態とする必要がある。各種合金元素MとCのオーステナイト相中の平衡濃度は式 4.4 のように表されるが、その平衡定数もTable 4.1 に付記する。

$$MC = M + C, \log[\%M][\%C] = \frac{A}{T} + B = K \dots \text{式 4.4}$$

ここで、 K は平衡定数、 T は絶対温度、 A, B は定数である。Table 4.1 のデータより、格子定数が最も小さい炭化物はVCであり、最も大きいのはZrCであることが分かる。

初めに、各種合金元素 M(V, Ti, Nb, Ta, Zr)のうち、時効硬化への寄与が大きい元素を探るため、Table 4.2 に示す化学成分の 1kg インゴットを溶製した。炭化物として析出したときに、M と C が過不足なく反応することを目的として、原子数比で M:C=1:1 になるように添加元素量を狙った。但し Zr 添加した Invar-Zr では供試材溶製時の Zr の歩留が低く Zr/C が他より低くなった。なお、C は約 0.2wt% に統一した。

次に、上記各種炭化物の影響調査の結果を受け、更なる炭化物生成元素の影響を調査したのが Table 4.3 の化学成分の 1kg インゴットである。Ti と Cr はいずれも強力な炭化物生成元素であると同時に、原子番号が V の隣に位置する遷移金属である。原子半径は、V の 134pm と比べ、Ti は 147pm、Cr は 128pm とやや異なる値を持ち、これらの元素が V の一部を置換した場合に、時効硬さへの影響がどのように生じるかを調べることを目的とした。

供試材の作製手順は以下の通りである。溶製した直径約 30mm の 1kg インゴットを 1150 ℃にて直径 15mm に熱間鍛造し、1200 ℃-30min 保持後水冷の固溶化熱処理を施して供試材とした。

4.2.2 硬さ

供試材から、直径 8mm、長さ 12mm の圧縮用試験片を作製した。硬さの測定は以下のように行った。上記の直径 8mm、長さ 12mm の試験片を、圧縮試験機(富士電波工機製 Thermecmator-Z)を用いて、常温にて歪み速度 0.1/s で 20、40、60%圧縮加工した。冷間加工率と硬さの関係を調べるため、上記のように 20～60%圧縮した試験片を縦断面に切断-研磨し、別途 CAE 解析で求めた歪み分布と照合して 20～60%の歪みに相当する部位の硬さをビッカース硬さ計(荷重 200gf)にて測定した。次に、加工-時効後の硬さ変化を調べるため、40%圧縮した試験片を 550～750℃-2h 保持後水冷し、上と同様にビッカース硬さを測定した。

4.2.3 熱膨張特性

供試材より、直径 3mm、長さ 10mm の熱膨張試験片を作製した。熱膨張測定方法は、装置及び実験条件共に、2.2.3 項と同じ手順である。

4.2.4 炭化物観察

一部の供試材について、炭化物を同定しその大きさや分布状態を比較するため、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。直径 8mm、長さ 12mm の試験片を 40%圧縮加工し、これを 650℃-2h 保持後水冷の時効処理したものを観察用供試材とした。走査型電子顕微鏡は、株式会社日立製作所製の電界放出型走査電子顕微鏡 S-4800 を用い、観察用試料にはフラットミリング処理を施した。TEM 及び薄膜試料調整方法は、3.2.3 項に示したものと同一である。ただし、薄膜試料では炭化物が十分に観察できなかった一部の試料については、蒸着 C 膜に炭化物を移し取る抽出レプリカ法により試料を作製して TEM 観察に供した。

Table 4.1 Data on several NaCl type carbides.^{1,5)}

Element	Carbide	Lattice constant (nm)	Melting point (°C)	Equilibrium constant, K
Ti	TiC	0.4294-4.321	3150	-10475/T+5.33
V	VC	0.4136-0.4182	2850	-9500/T+6.72
Zr	ZrC	0.4695	3500	-8464/T+4.26
Nb	NbC	0.4424-0.4457	3480	-7900/T+3.42
Ta	TaC	0.4454-0.4457	3800	-7000/T+2.90

Table 4.2 Chemical composition of investigated alloys (1), in wt % (M/C: atomic ratio).

Alloy	Fe	C	Si	Mn	Ni	Co	Others	M/C
Invar-Ti ₁	Bal.	0.204	0.21	0.20	35.53	<0.01	Ti:0.83	1.02
Invar-V ₁	Bal.	0.203	0.22	0.19	35.80	<0.01	V:0.80	0.93
Invar-Zr ₁	Bal.	0.207	0.21	0.19	36.10	<0.01	Zr:1.07	0.68
Invar-Nb ₁	Bal.	0.189	0.21	0.20	35.72	<0.01	Nb:1.34	0.92
Invar-Ta ₁	Bal.	0.180	0.23	0.19	36.26	<0.01	Ta:2.96	1.09

Table 4.3 Chemical composition of investigated alloys (2), in wt % ((V+Ti+Cr)/C and V/(V+Ti+Cr): atomic ratio).

Alloy	Fe	C	Si	Mn	Ni	Co
Invar-V _{0.5} Ti _{0.5}	Bal .	0.194	0.22	0.20	35.21	0.04
Invar-V _{0.75} Ti _{0.25}	Bal .	0.195	0.22	0.20	35.18	0.04
Invar-V _{0.5} Cr _{0.5}	Bal .	0.198	0.21	0.20	35.20	0.04
Invar-V _{0.75} Cr _{0.25}	Bal .	0.194	0.22	0.20	35.39	0.04
Invar-V _{0.5} Ti _{0.25} Cr _{0.25}	Bal .	0.191	0.22	0.20	35.21	0.04
Alloy	Cr	V	Ti	(V+Ti+Cr)/C	V/(V+Ti+Cr)	
Invar-V _{0.5} Ti _{0.5}	0.04	0.44	0.37	1.06	0.50	
Invar-V _{0.75} Ti _{0.25}	0.04	0.62	0.19	1.04	0.72	
Invar-V _{0.5} Cr _{0.5}	0.46	0.46	<0.01	1.09	0.51	
Invar-V _{0.75} Cr _{0.25}	0.26	0.65	<0.01	1.10	0.72	
Invar-V _{0.5} Ti _{0.25} Cr _{0.25}	0.26	0.43	0.20	1.11	0.48	

4.3 結果および考察

4.3.1 硬さに及ぼす Ti, V, Zr, Nb, Ta, Cr の影響

Figure 4.1⁶⁾に, Ti, V, Zr, Nb又はTaを添加した 5 種類のFe-36wt%Ni-0.2wt%C-X 合金(X= Ti, V, Zr, Nb又はTa)の冷間圧縮後の硬さを示す。比較のため, CやV等を添加していないFe-36wt%Ni合金(第二章の " Invar " と同じ)の圧縮後硬さも同図中に併記する。供試合金は, いずれもInvarより大きい加工硬化度を有しており, 特にVを添加したInvar-V₁で大きく, 次いでInvar-Ti₁が続き, Invar-Nb₁, Invar-Ta₁, Invar-Zr₁は加工硬化の面からは殆ど差がなかった。

次に, 時効硬さに及ぼす各種合金元素の影響を調査した。Figure 4.2⁶⁾に, 供試合金を常温にて 40%圧縮加工後, 500 ~ 750 °C で 2h保持後水冷の時効処理したときの硬さを示す。CやV等を添加していないInvarの場合, 時効温度 500 °C 以上で硬さは一様に低下し, 時効温度 650 °C 以上で固溶化状態の硬さと同程度になった。Zrを添加したInvar-Zr₁でも, 硬さの水準はInvarより高いものの, 時効温度の上昇に伴い硬さが低下する類似した傾向を示した。その他のV, Ti, Nb又はTaを添加した供試合金は, 程度の差はあれども二次硬化現象を示し, いずれも 650 °C 時効のときに最高硬さとなった。特に, Vを添加したInvar-V₁は, 650 °C 時効により供試合金中最高の硬さを示した。

ここまでの結果より, 時効硬さの観点からは, 添加元素Ti, V, Zr, Nb, Taの中でVが最も有効であることが分かった。Table 4.1 に示したように, これらの元素からなる炭化物の中で, オーステナイト相中に固溶する平衡濃度が最も高くなるのはV炭化物であり, 時効したときの析出量も最も多くなることから, Invar-V₁の時効硬さが最も高かったのは, 時効析出量が反映された結果と推測できる。その一方で, V炭化物は, 他の炭化物と比べて格子定数が小さく, 従って整合析出したとしてもマトリクス(格子定数約 0.36nm)とのミスフィットも最小である。式 4.1 で表されるように, 整合析出した場合の弾性相互作用によるせん断応力の増加量は, ミスフィット歪みの 3/2 乗に比例するとされており, 整合析出できる範囲内でミスフィット歪みを大きくすることができれば, 時効硬さの更なる上昇が期待できる。そこで, Invar-Vの析出炭化

物の種類を多少変化させて格子定数を変えることにより，時効硬さを変化させることを目的として，Vの一部をTiやCrに置換した合金を用意して同様の実験を行った。

Figure 4.3 は，Fe-36wt%Ni-0.2wt%C-0.8wt%V合金のVの一部をTi及び/又はCrで置換したときの影響を調べる目的で，原子比で $(V+Ti+Cr)/C$ 比が約 1 になるように調整しながらV，Ti，Crの添加量を変えた合金を用いて，常温にて圧縮した試験片の硬さを示したものである。これらの合金間には，Figure 4.1 ほどの差はないものの，Ti量の増加に伴って硬さが低下する傾向が僅かにみられた。Figure 4.4 には，40%圧縮加工後に時効したときの硬さを示す。時効硬化の程度に差はあるが，いずれの供試合金も時効温度 650 で最高硬さを示した。Figure 4.5 ⁷⁾は，40%圧縮加工+650 -2h時効後の硬さを， $V/(V+Ti+Cr)$ 比で整理したものである。TiとVの比を変えた場合，Vの約 1/4 をTiで置きかえたときに最も高い時効硬さが得られた。一方，CrとVを同時に添加した場合は， $V/(V+Ti+Cr)$ 比が 0.5～1 の間で時効硬さはほぼ同等だった。

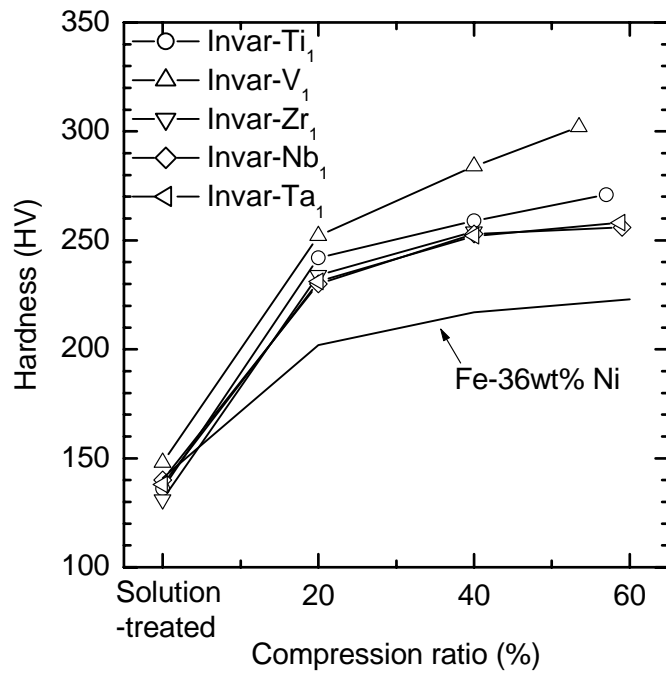


Figure 4.1 Effect of addition of Ti, V, Zr, Nb and Ta on hardness of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy in compressed condition ⁶⁾.

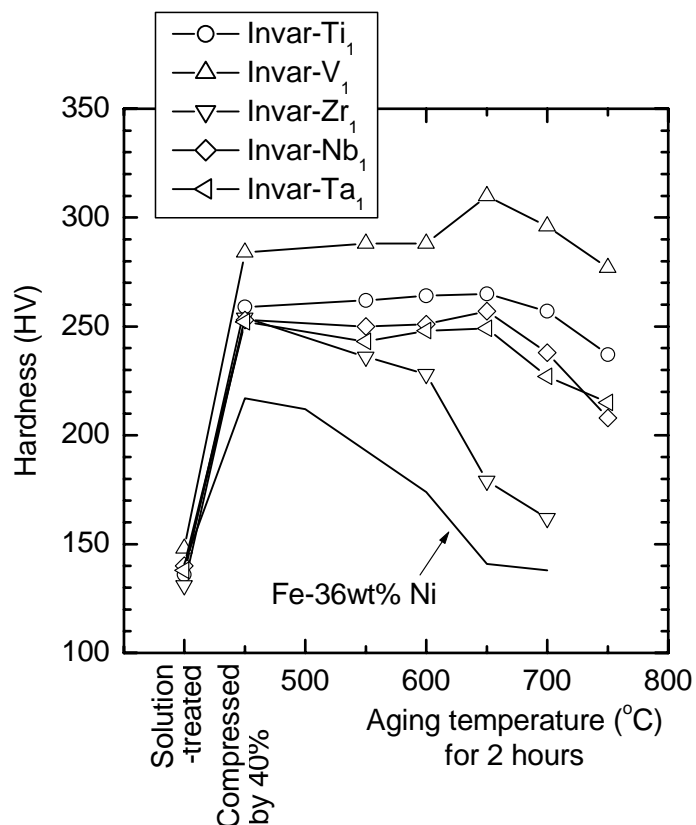


Figure 4.2 Effect of addition of Ti, V, Zr, Nb and Ta on hardness of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy in compressed and aged conditions ⁶⁾.

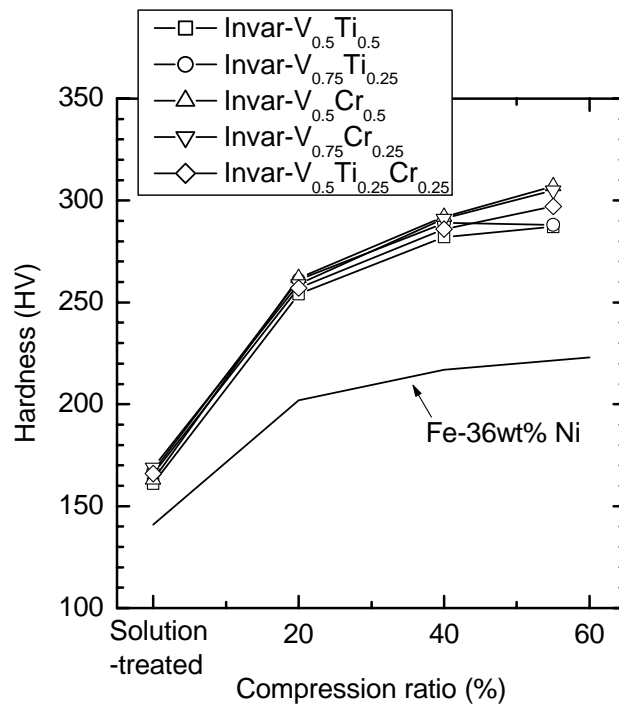


Figure 4.3 Effect of addition of V, Ti and Cr on hardness of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy in compressed condition.

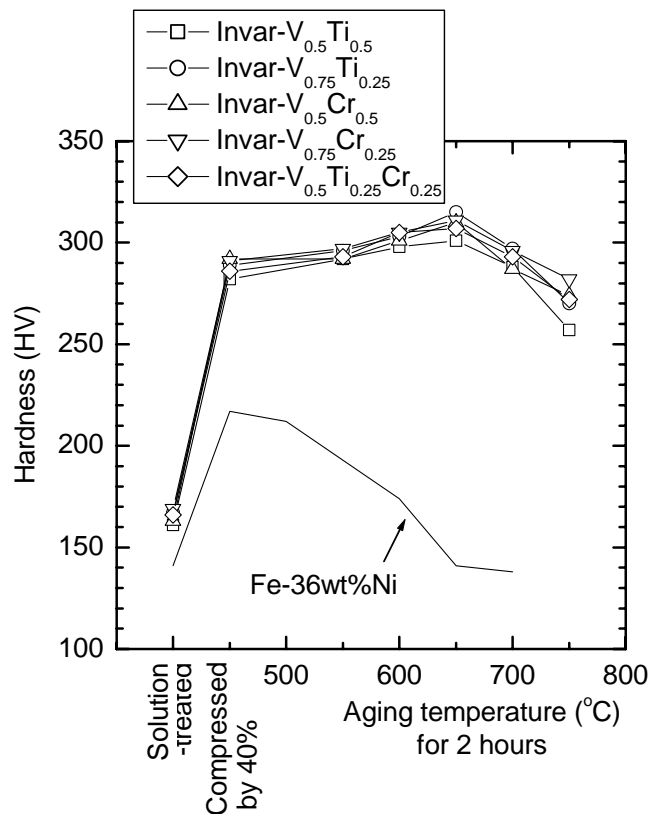


Figure 4.4 Effect of addition of V, Ti and Cr on hardness of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy in compressed and aged conditions.

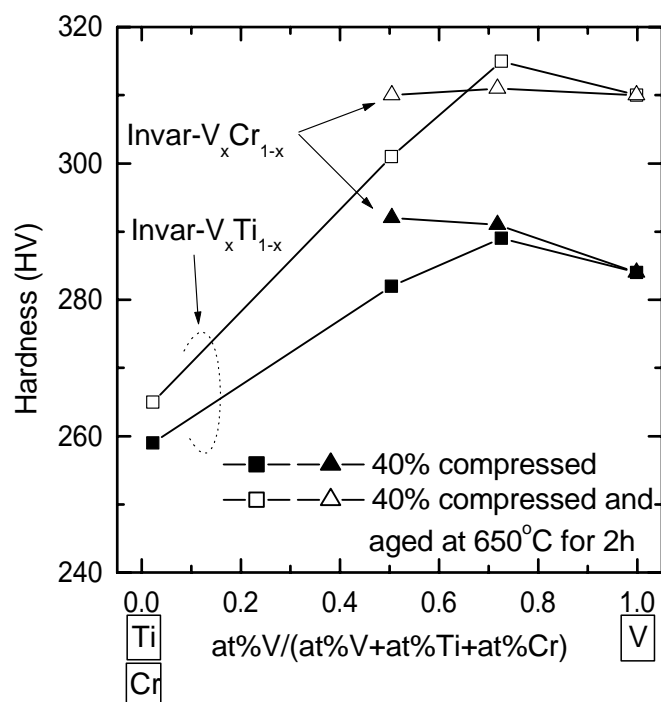


Figure 4.5 Effect of V/(V+Ti+Cr) ratio on hardness of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy in compressed and aged conditions ⁷⁾.

4.3.2 熱膨張特性に及ぼす Ti, V, Zr, Nb, Cr の影響

Figure 4.6 ⁶⁾に, Ti, V, Zr又はNbを添加した4種類のFe-36wt%Ni-0.2wt%C-X合金 (X= Ti, V, Zr又はNb)の固溶化熱処理状態の熱膨張曲線を示す。比較のため, CやV等を添加していないFe-36wt%Ni合金(第二章の " Invar " と同じ)のデータも同図中に併記する。およそ200 以下のいわゆるインバー領域における熱膨張量は, Invarが最小で, 次いでInvar-Nb₁及びInvar-Zr₁が小さく, Invar-V₁とInvar-Ti₁が最も大きくなった。

Figure 4.7 は, Fe-36wt%Ni-0.2wt%C-0.8wt%V 合金のVの一部をTi又はCrで置換した合金の熱膨張曲線を示したものである。200 以下においては, TiやCrで置き換えた影響はみられなかった。

Fe-36wt%Ni合金の熱膨張係数に及ぼす合金元素の影響は, C, V, Ti, Nb, Cr等について知られている^{8,9)}。30~100 の平均熱膨張係数₃₀₋₁₀₀が, 添加元素及びその量に

よってどの程度変化するかについては，添加合金元素単位重量当たりの熱膨張係数変化としてTable 4.4⁸⁾でまとめられている。C, V, Ti及びNbのいずれの合金元素も³⁰⁻¹⁰⁰を上昇させる方向に働き，これらを添加した合金の熱膨張量がInvarよりも大きくなったFigure 4.6 やFigure 4.7 の結果はこれと同調したものとなっている。これら合金元素の中でNbは最も効果が小さく，Figure 4.6 のようにInvar-Nb₁の熱膨張量がInvar-V₁やInvar-Ti₁よりも小さくなった傾向と一致している。TiはVよりも熱膨張係数を上げる効果が大きいとされているが，Figure 4.6 の結果からは，Invar-V₁もInvar-Ti₁も似たような熱膨張曲線であり，むしろInvar-Ti₁の熱膨張量の方が少ないほどである。これには各合金元素の固溶量が影響していると考えられ，TiCはVCよりも溶解度が小さいため，実際にマトリクスに固溶しているTiやCが少ないためであると推測される。

Figure 4.8 には，Fe-36wt%Ni-0.2wt%C合金の50～100 間の平均熱膨張係数⁵⁰⁻¹⁰⁰に及ぼすV/(V+Ti+Cr)比の影響をまとめた。このケースでは，Vの代わりにTiを添加すると僅かに⁵⁰⁻¹⁰⁰が低下する傾向はあるが，Crによる置換の影響は殆ど認められなかった。

Table 4.4 Effect of alloying element on increase in mean thermal expansion between 50 and 100°C.⁸⁾ ($\times 10^{-6}/\text{wt}\%$)

C	V	Ti	Nb	Cr
9.33	0.53	0.86	0.26	1.10

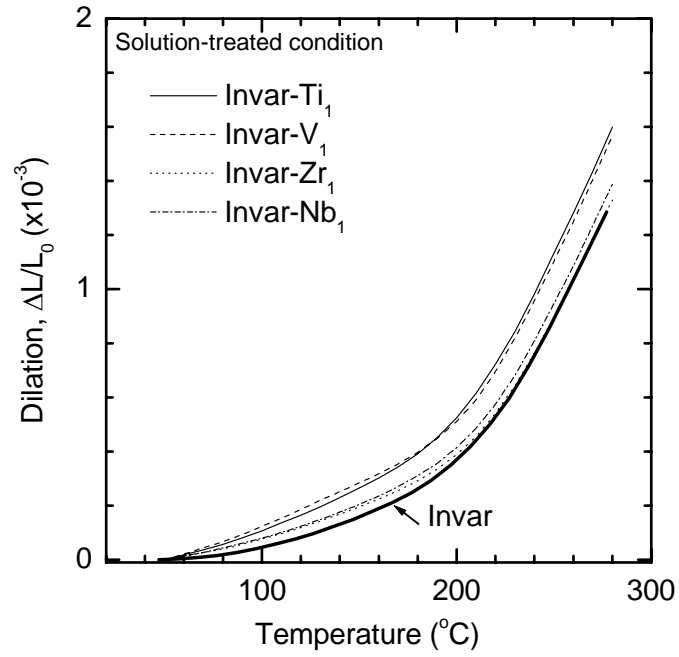


Figure 4.6 Effect of addition of Ti, V, Zr and Nb on dilation curve of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy ⁶⁾.

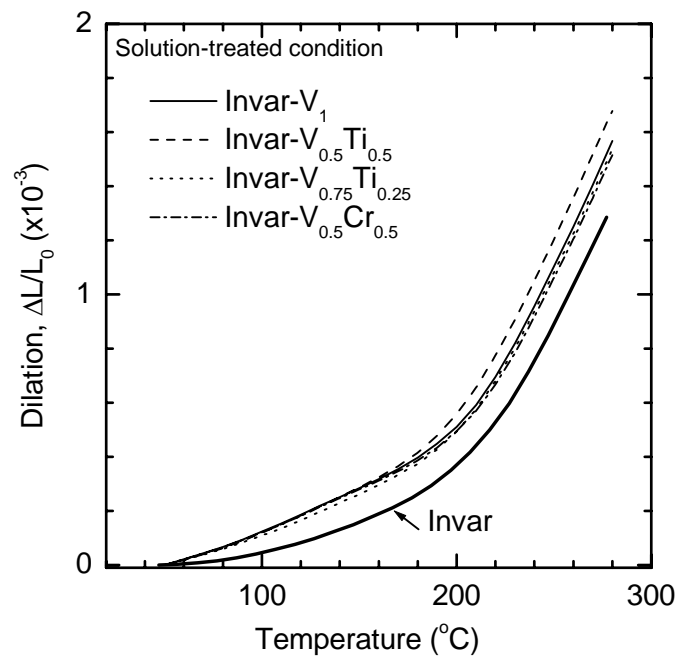


Figure 4.7 Effect of addition of V, Ti and Cr on dilation curve of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy.

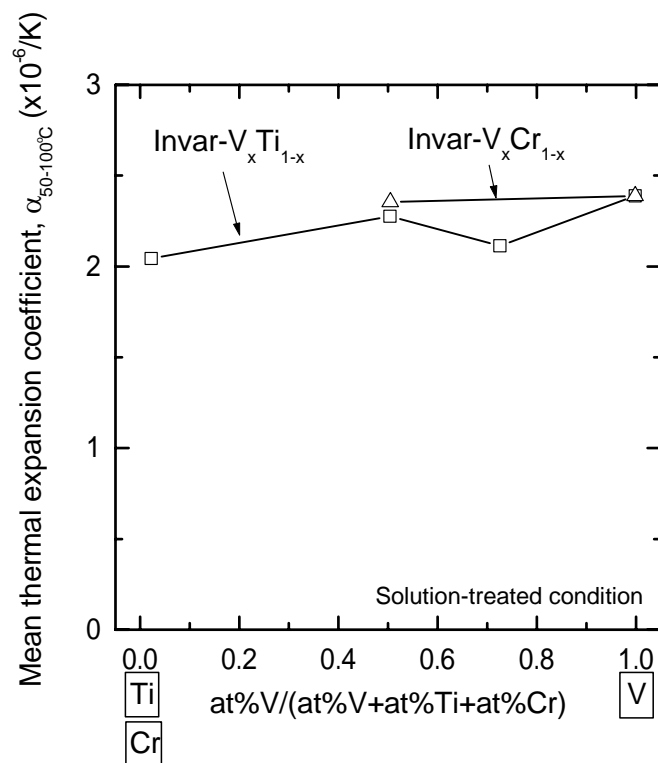


Figure 4.8 Effect of V/(V+Ti+Cr) ratio on mean thermal expansion coefficient between 50 and 100°C of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C alloy.

4 . 3 . 3 炭化物形態

Figure 4.9 に , 1200 °C-30min 保持後水冷の熱処理を行った状態でのミクロ組織を示す。固溶化熱処理を意図した熱処理だが , 供試合金の中には未固溶のまま残存した炭化物を含むものがあり , Ti , Nb , Ta , Zr 添加合金の偏析帯には特に顕著だった。これら未固溶炭化物は , 凝固時に晶出したものが残存したもので , このため結晶粒の成長も抑制され細粒になっていた。一方 , V のみ , 或いは V と Cr を添加した合金には , 光学顕微鏡で確認できる大きさの析出物はなく , 結晶粒の成長が認められた。

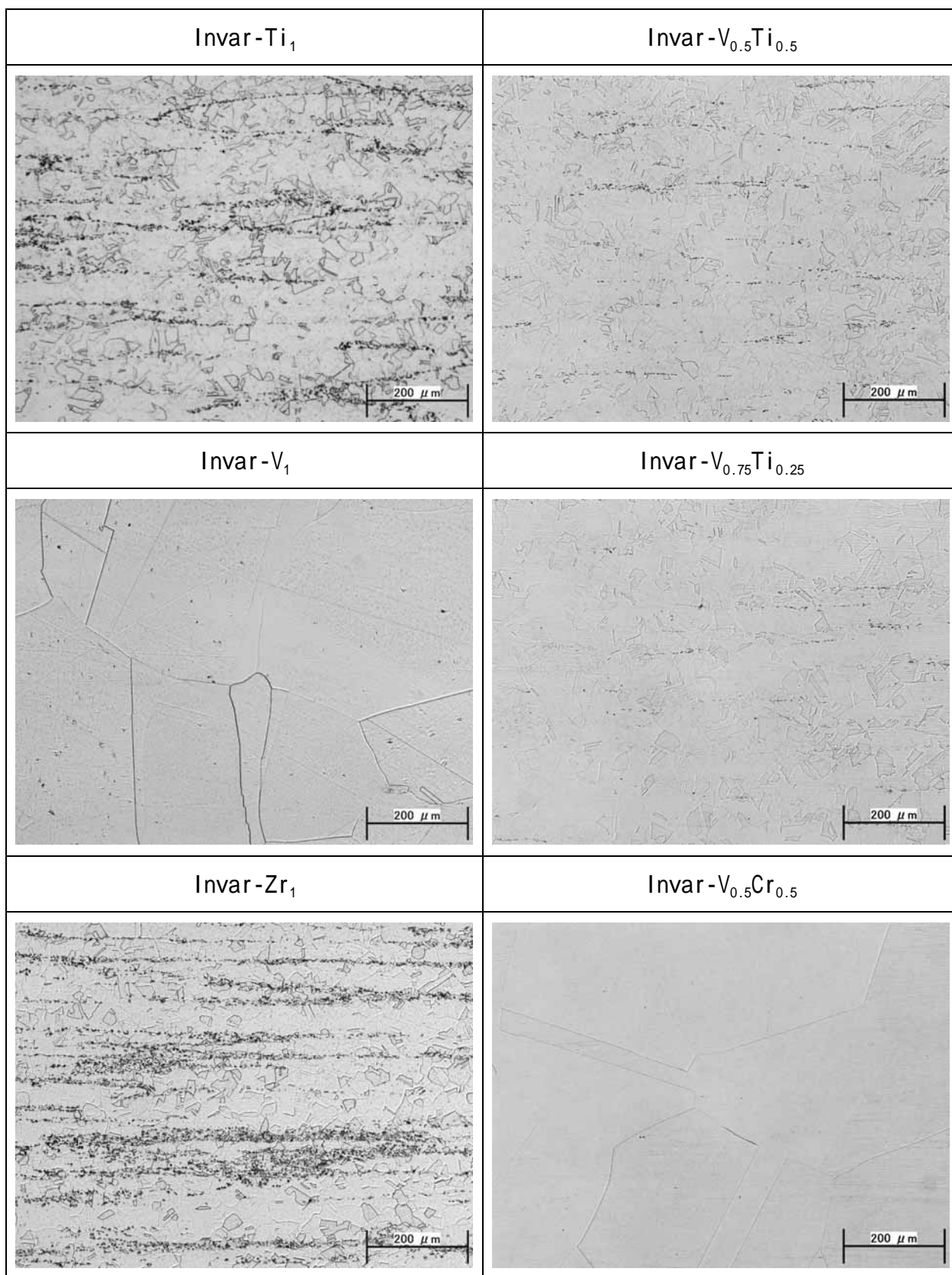


Figure 4.9 Optical micrographs of Invar alloys in solution-treated condition.

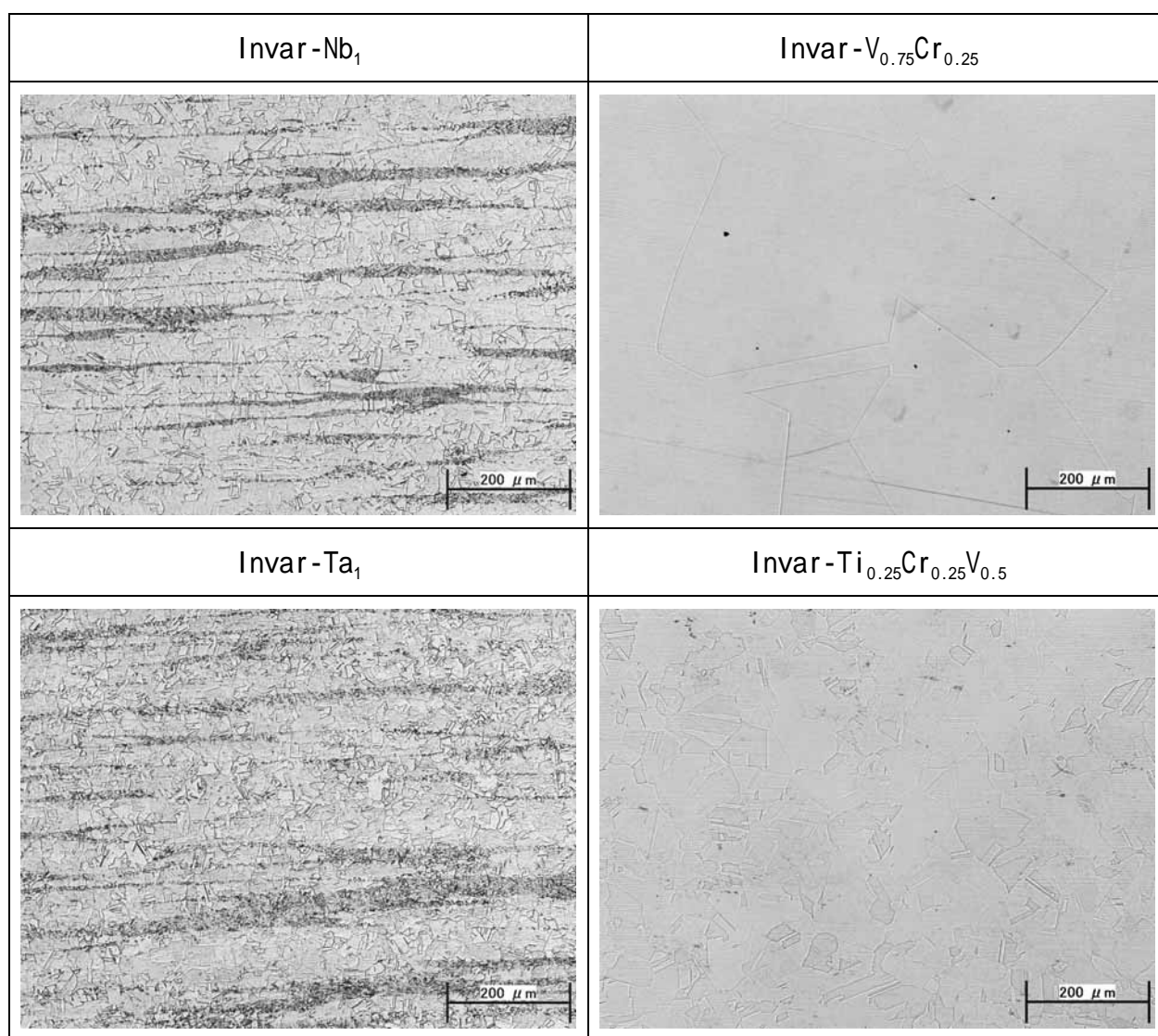


Figure 4.9 Optical micrographs of Invar alloys in solution-treated condition.
(continued)

Figure 4.10 に、40%圧縮後に 650 °C-2h時効した試験片の走査型電子顕微鏡写真を示す。明るい灰色に見える粒子状のものが炭化物である。未固溶炭化物が多いTi, Nb, Ta, Zr添加合金の中にも、数 μm オーダーサイズの大きい炭化物と、数百nmオーダーの小さい炭化物とが存在していた。比較的小さい炭化物も、時効で析出したものではなく、凝固で晶出した炭化物の溶け残りである。V単独添加のInvar-V₁や、Cr,V複合添加のInvar-V_{0.5}Cr_{0.5}、Invar-V_{0.75}Cr_{0.25}には数 μm サイズの大型炭化物はなく、Invar-V_{0.5}Cr_{0.5}、Invar-V_{0.75}Cr_{0.25}には走査型電子顕微鏡レベルでは小型炭化物も観察

されなかった。

次に、同じく 40%圧縮後に 650 °C-2h時効した試験片から薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察した。Figure 4.11 に、Invar-Ti₁、Invar-Nb₁、Invar-Zr₁、Invar-V_{0.5}Ti_{0.5}及びInvar-V_{0.75}Ti_{0.25}の炭化物の代表例を示す。これらは、走査型電子顕微鏡で見られた数百nmオーダーの比較的小型の炭化物に相当する。電子線回折像とEDS分析から、各供試合金の炭化物を同定すると、Table 4.5 のようにまとめられる。いずれもTable 4.1 に示した炭化物の結晶構造と近く、添加元素の種類に従って炭化物が生成していることが分かる。但し、TiとVを同時に添加したInvar-V_{0.5}Ti_{0.5}及びInvar-V_{0.75}Ti_{0.25}については、組成及び格子定数はVCよりもTiCに近いものとなっていた。

ところで、Invar-V₁には、明視野像ではっきりと区別できる炭化物は観察されなかった。そこで、直径 700nmの絞りを入れてマトリクスを含んだ制限視野内で回折像を取得し、その回折像の中でVCの格子定数に該当する回折点(図中の白丸内の回折点)に絞った暗視野像を撮影した。その結果をFigure 4.12 に示す。Invar-V₁の電子線回折像の場合、マトリクスからの回折像に加えて、その内側に相似形のVCからなる回折像を有しており、VCとマトリクスの{200}面及び{220}面が互いに平行であることを示している。これは、少なくとも析出反応初期にはVCがマトリクスに対して整合析出していた可能性があることを表している。また、その格子定数は約 0.405nmと見積もられる。暗視野像では、白い点が全体に分散しているのがみられ、これらが析出VCに対応していると考えられる。定量的な評価は難しいが、VCの大きさは 5nm以下と見積もられる。Invar-V_{0.75}Ti_{0.25}についても同じ手順を適用したところ、析出物がその{200}面とマトリクスの{200}面が平行になるように析出している様子が認められ、析出物の格子定数は約 0.427nmだった。従って、ミスフィット量は、Vを単独添加したInvar-V₁より、VとTiを複合添加したInvar-V_{0.75}Ti_{0.25}の方が大きいといえる。但し、Invar-V_{0.75}Ti_{0.25}に生成していた析出物は著しく見えづらく、薄膜試料ではその同定や大きさ及び量に関する定量評価はできなかった。

高い時効硬さが得られたV, Ti, V+Ti, V+Cr添加合金について, 析出物を詳細に調べるため, 40%圧縮-650 時効した供試材から抽出レプリカ試料を作製し, 透過型電子顕微鏡観察を行った。Figure 4.13 に, Invar-V₁, Invar-Ti₁, Invar-V_{0.5}Ti_{0.5}, Invar-V_{0.5}Cr_{0.5}の明視野像, 電子線回折像, 及びEDS分析結果を示す。Invar-V₁では, 未固溶の一次炭化物は殆どみられず, 時効時に析出したと考えられる大きさ 3~5nm の析出物が多数見られた。これら析出物の集合体の電子線回折像を取るとリング形状を呈しており, 内周側から 0.241nm, 0.209nm, 0.148nmの格子面間隔となることから, それぞれ{111}, {200}, {220}からの回折に相当し, 格子定数が 0.418nmの面心立方構造であることが分かった。EDS分析スペクトルからはVとCが認められ, 組成と格子定数より析出していたのはVCであることが分かる(EDSスペクトルのSi及びCuは電子顕微鏡由来のノイズ成分)。Invar-Ti₁においても同様の解析を行ったところ, 大きさが 100~200nmの未固溶一次炭化物が多く見られたほか, Invar-V₁よりも数密度は低いものの大きさ 3~5nmの析出物も認められた。電子線回折及びEDS分析結果より, 析出物は格子定数 0.439nmのTiCであることが分かった。TiとVを複合添加したInvar-V_{0.5}Ti_{0.5}には, 100~200nmの未固溶一次炭化物(Ti_{0.8}V_{0.2}C)の他に, 3~5nmの析出物があった。この析出物は, 格子定数 0.428nmのTi_{0.45}V_{0.55}CでTiとVを両方含有する炭化物となっており, 格子定数はVCとTiCの中間の値となっていた。CrとVを複合添加したInvar-V_{0.5}Cr_{0.5}には, 一次炭化物は見られず, 全てが時効で析出したと考えられる3~5nmで格子定数 0.432nmのCr_{0.28}V_{0.72}Cだった。VCにCrが含まれることによっても格子定数が大きくなっている。Table 4.6 に, 650 時効で析出したと考えられる小型の炭化物の格子定数と組成をまとめた。これらの炭化物の中では, 格子定数は, VCが最小でTiCが最大, TiとVがほぼ同量含まれるTi_{0.45}V_{0.55}Cではその中間の値であり, 一部Crを含有するCr_{0.28}V_{0.72}CでもVCより大きくなっていた。

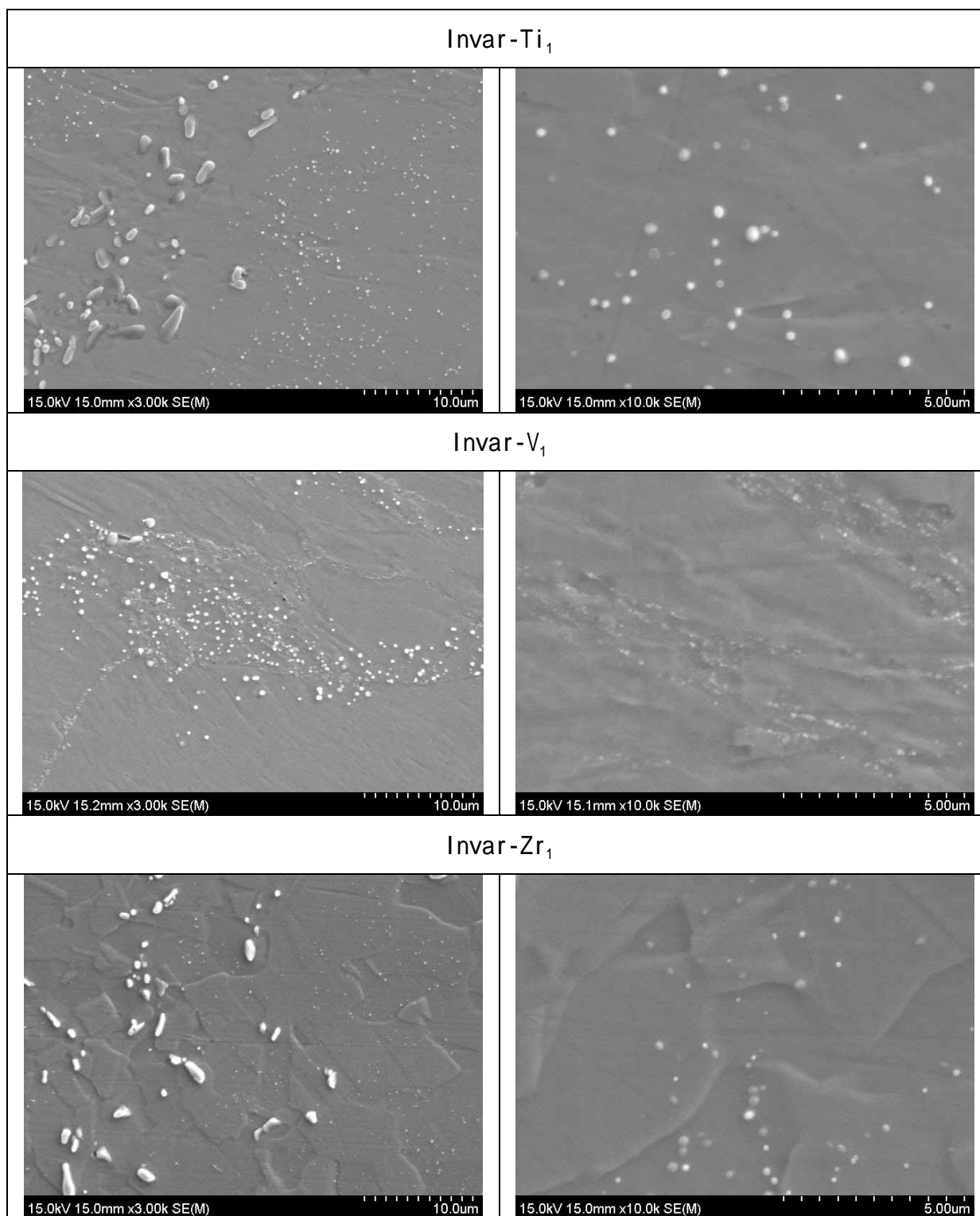


Figure 4.10 Carbide morphology of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (FE-SEM image).

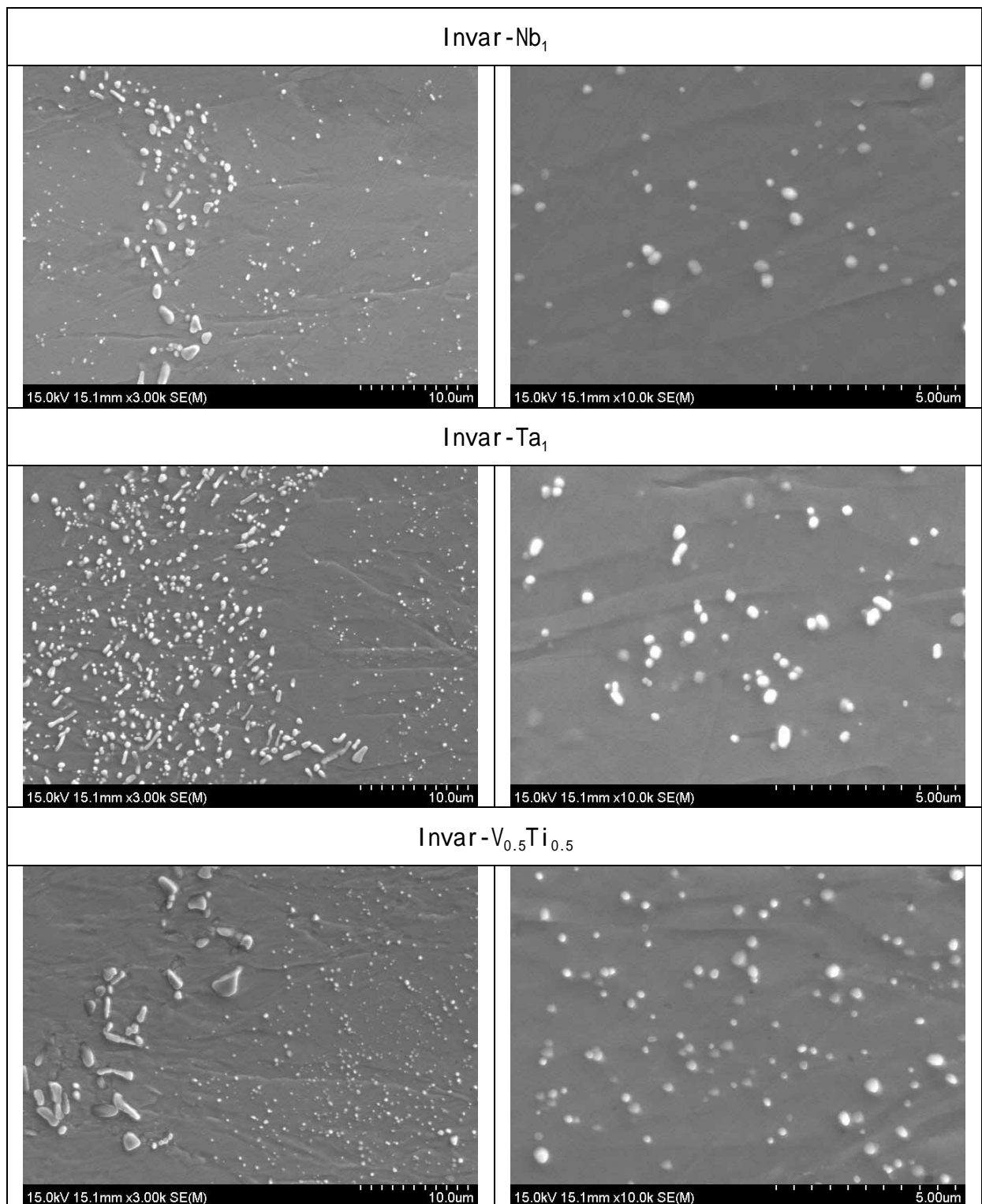


Figure 4.10 Carbide morphology of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (FE-SEM image). (continued)

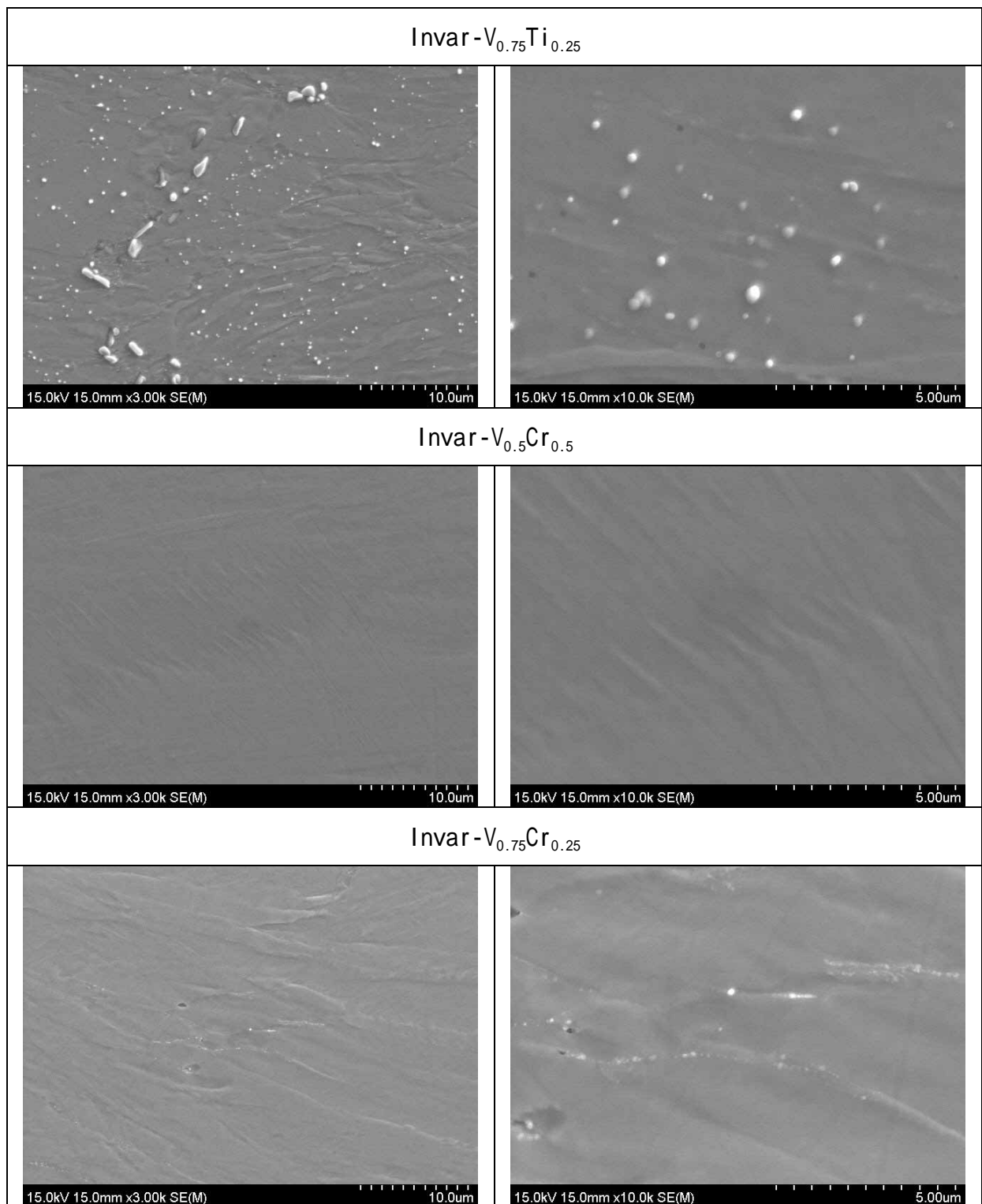


Figure 4.10 Carbide morphology of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (FE-SEM image). (continued)

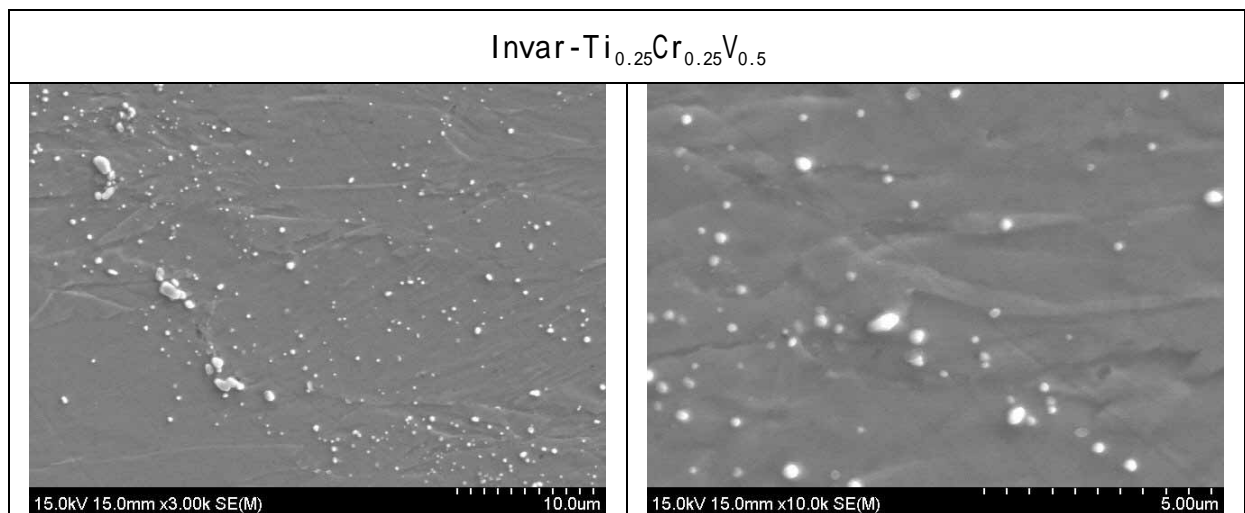


Figure 4.10 Carbide morphology of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (FE-SEM image). (continued)

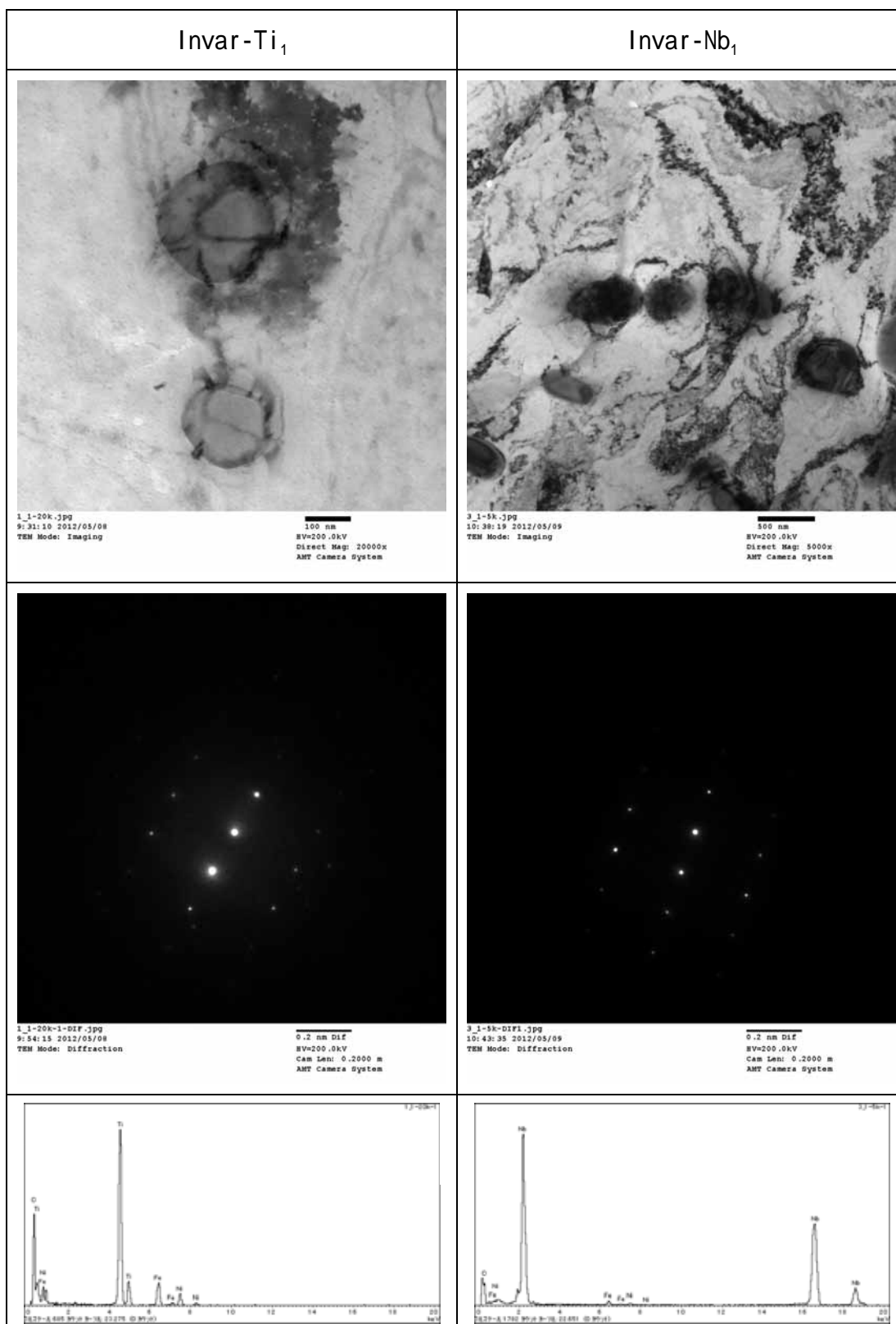


Figure 4.11 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (TEM, thin foil specimen).

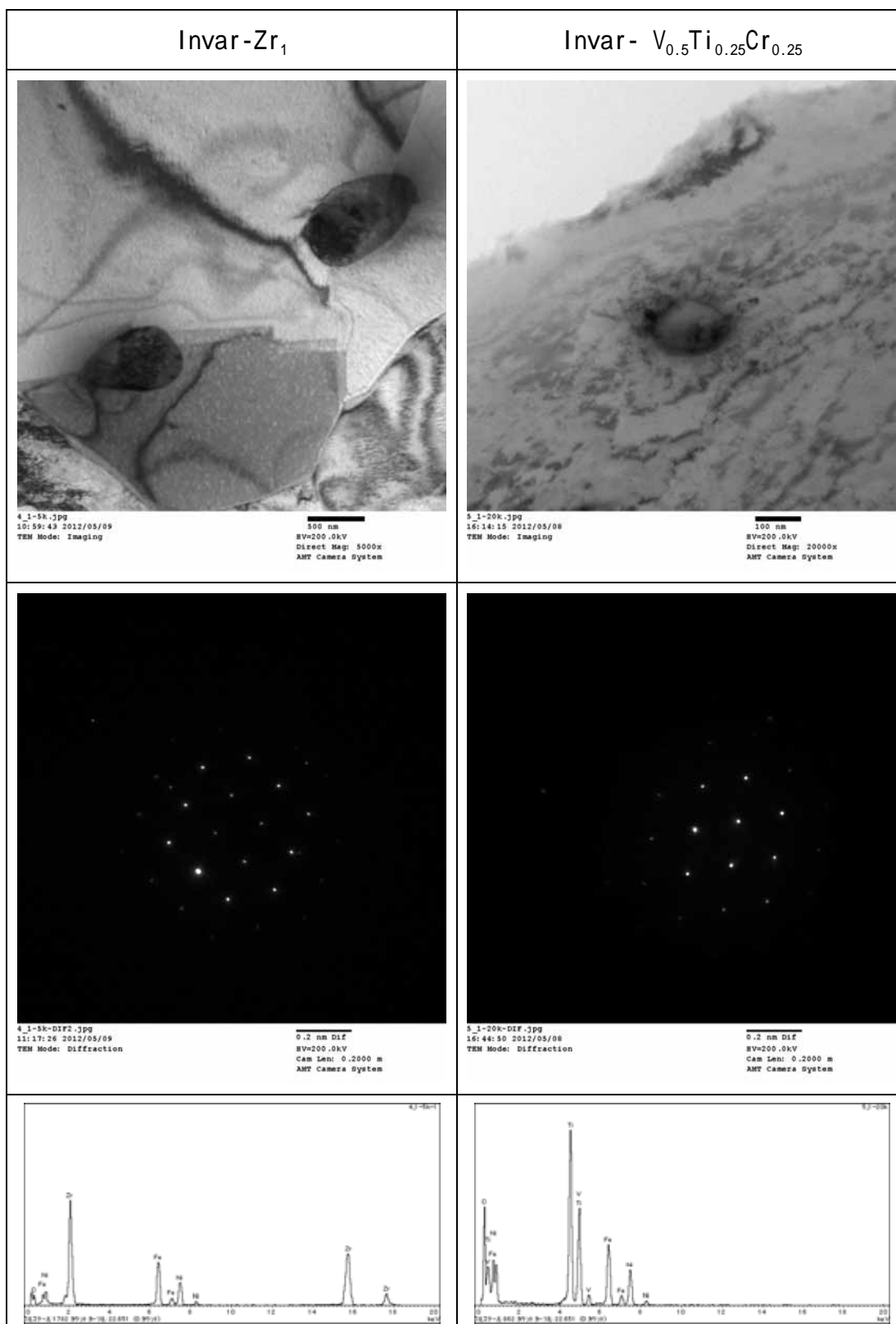


Figure 4.11 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (TEM, thin foil specimen). (continued)

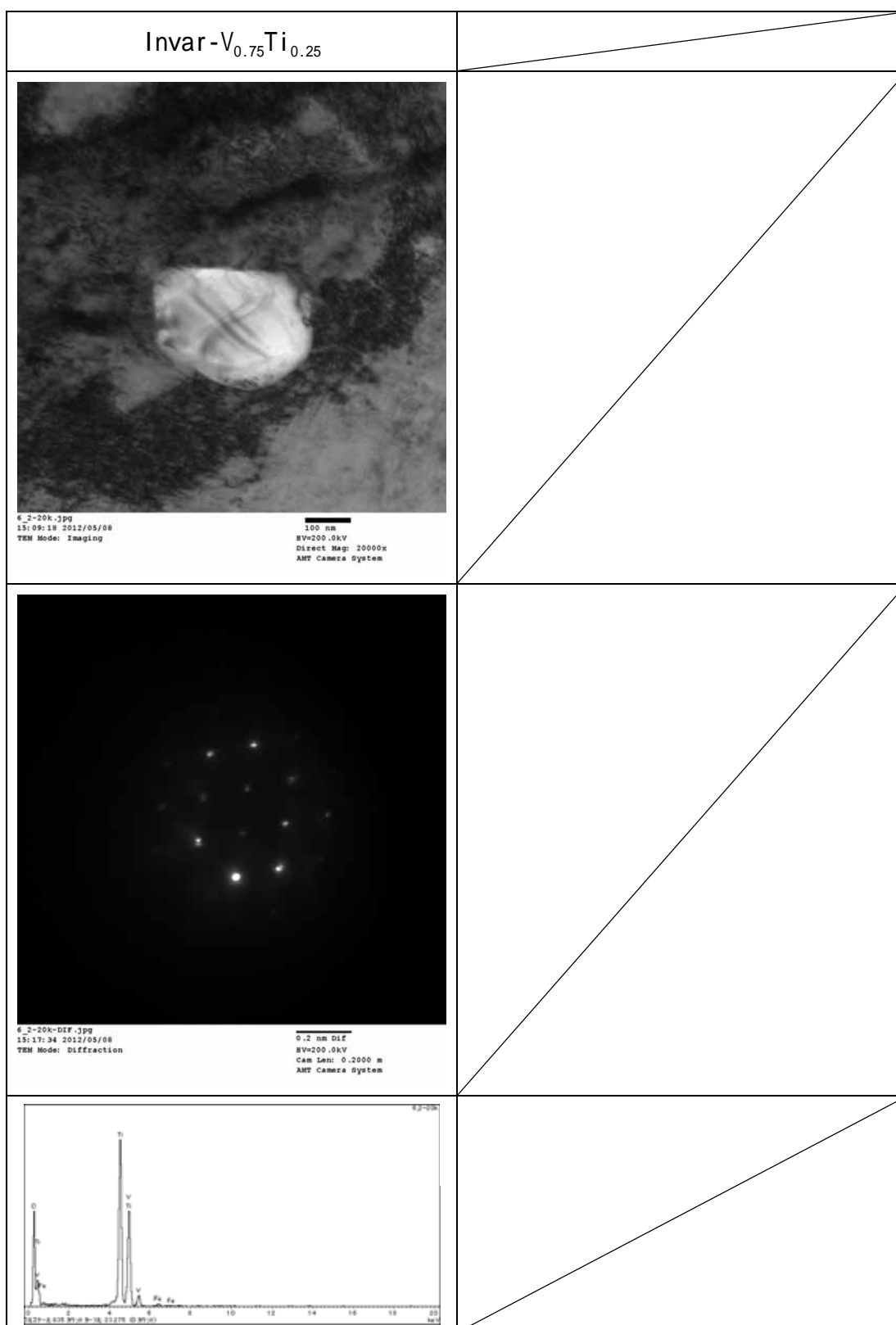


Figure 4.11 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (TEM, thin foil specimen). (continued)

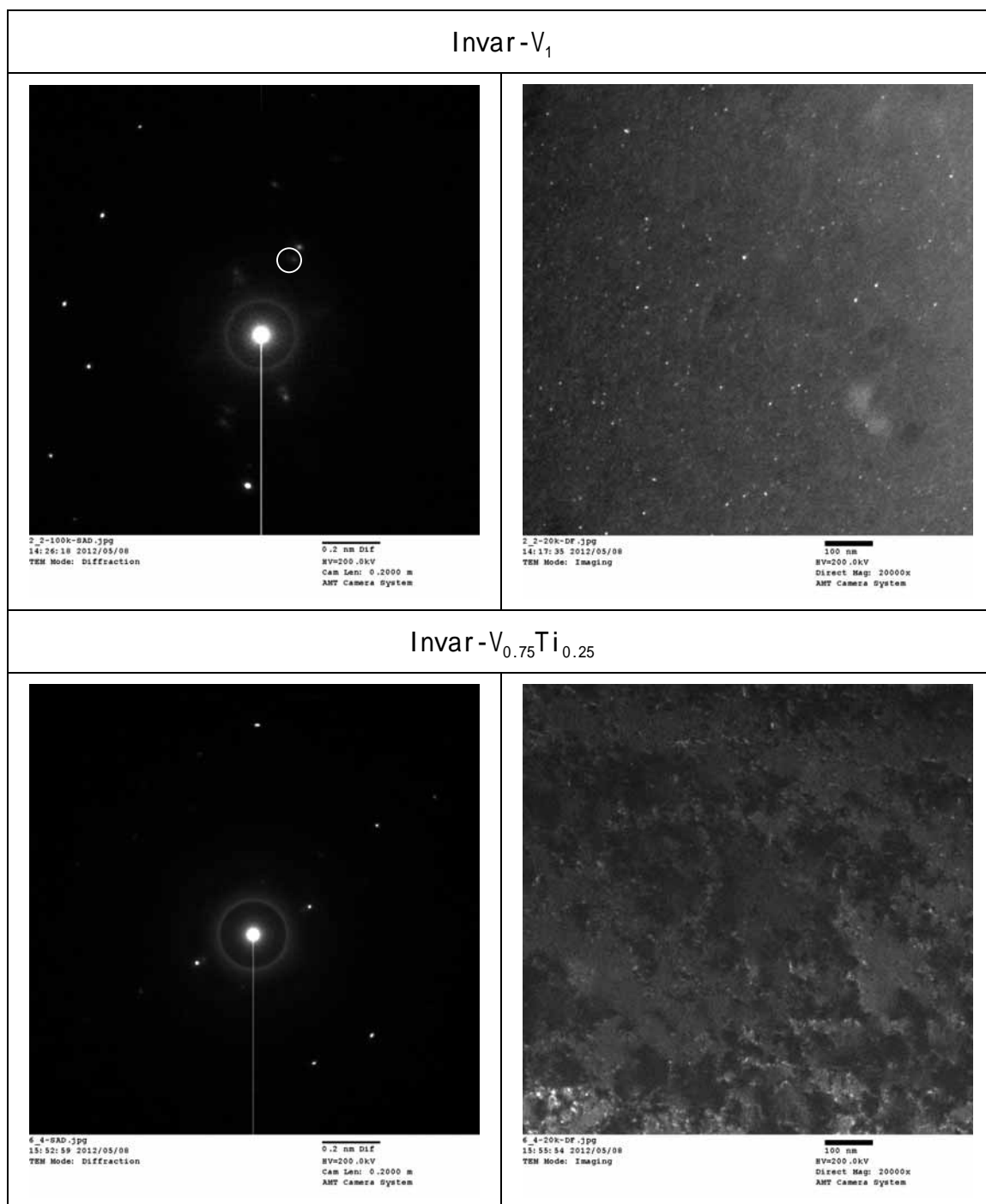


Figure 4.12 Electron diffraction patterns and dark field images of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition.

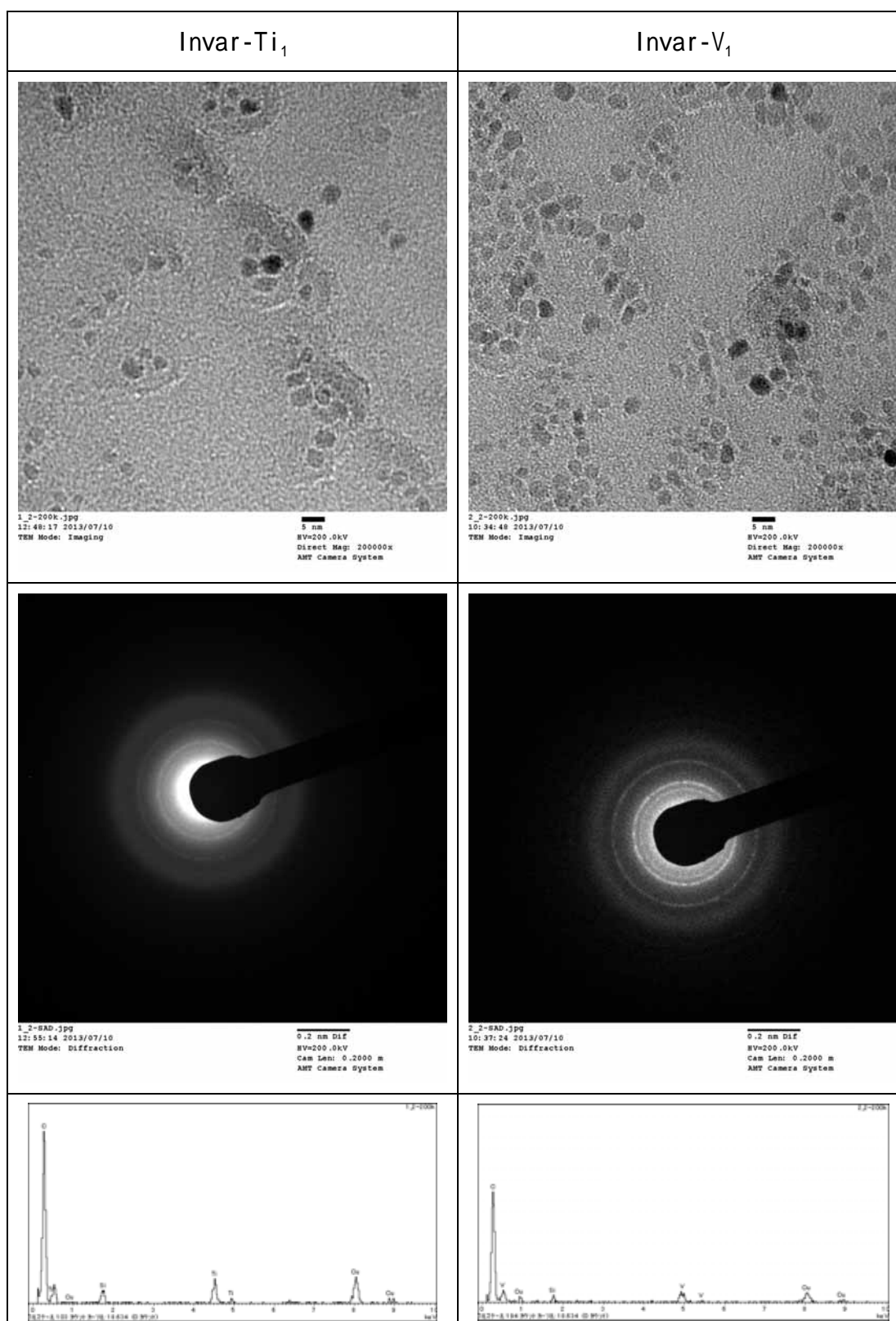


Figure 4.13 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (TEM, extracted replica specimen).

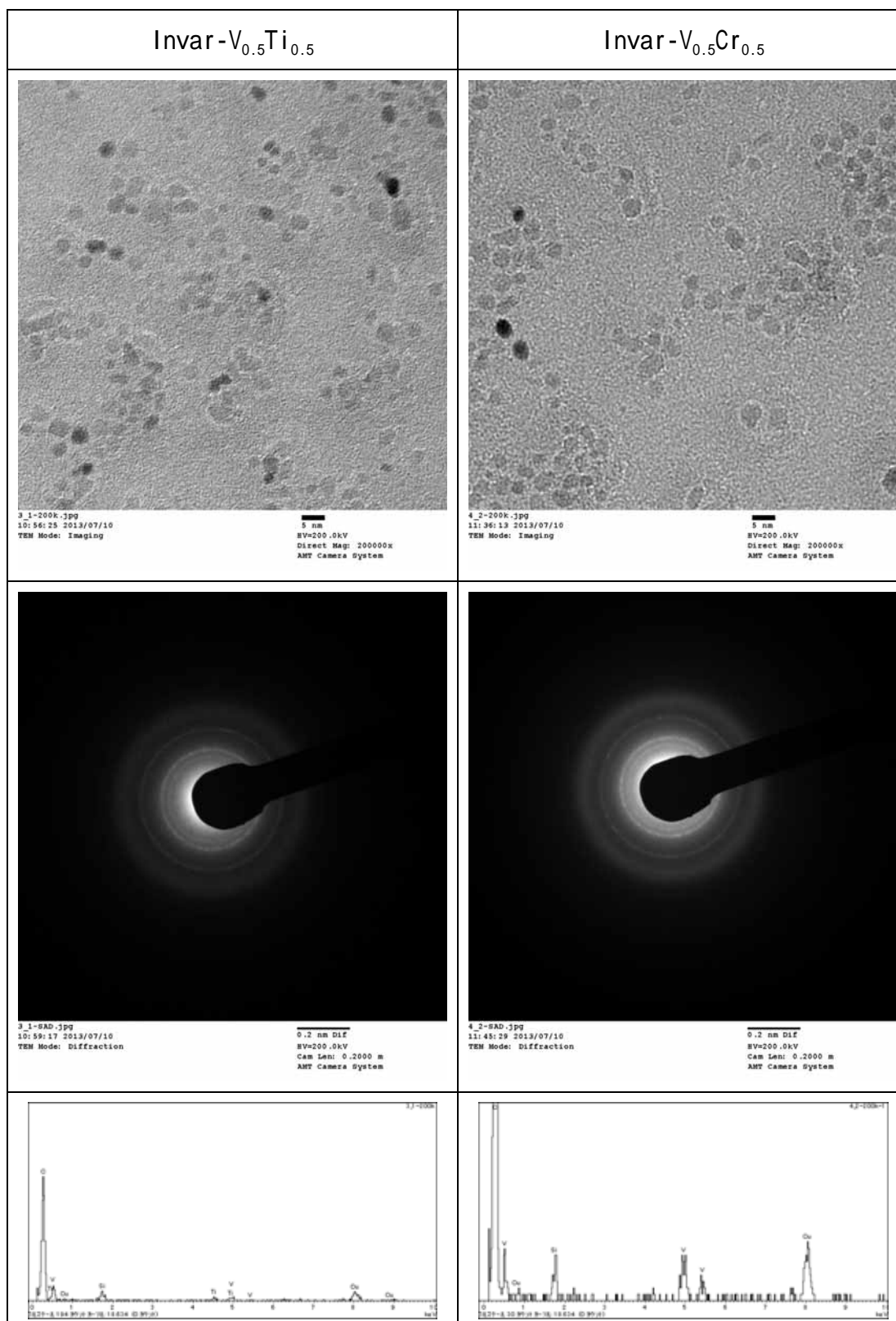


Figure 4.13 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of Invar alloys in 40% compressed and 650°C aged condition (TEM, extracted replica specimen). (continued)

Table 4.5 Summary of carbides observed in Invar alloys (large carbide in the order of 100nm).

Alloy	Structure	Lattice constant (nm)	Composition
Invar-Ti ₁	NaCl	0.431	TiC
Invar-Zr ₁	NaCl	0.464	ZrC
Invar-Nb ₁	NaCl	0.455	NbC
Invar-V _{0.5} Ti _{0.5}	NaCl	0.434	Ti _{0.67} V _{0.33} C
Invar-V _{0.75} Ti _{0.25}	NaCl	0.435	Ti _{0.67} V _{0.33} C

Table 4.6 Summary of carbides observed in Invar alloys (small carbide in the order of 1nm).

Alloy	Structure	Lattice constant (nm)	Composition
Invar-Ti ₁	NaCl	0.439	TiC
Invar-V ₁	NaCl	0.418	VC
Invar-V _{0.5} Ti _{0.5}	NaCl	0.428	Ti _{0.45} V _{0.55} C
Invar-V _{0.5} Cr _{0.5}	NaCl	0.432	Cr _{0.28} V _{0.72} C
Alloy	Average diameter (nm)	Number concentration (x10 ³ /μm ²)	
Invar-Ti ₁	3.3	5.11	
Invar-V ₁	3.5	11.6	
Invar-V _{0.5} Ti _{0.5}	2.6	14.7	
Invar-V _{0.5} Cr _{0.5}	3.3	6.06	

4 . 4 結言

Fe-36wt%Ni-0.2wt%C 合金に , C に対する原子比が約 1 になるように Ti , V , Zr , Nb , Ta を添加し , 圧縮-時効硬さ及び熱膨張挙動に及ぼす影響を調査した。また , 炭化物が複合組成化した場合の時効硬さへの影響を調べるため , V の一部を , Ti 又は Cr で置換した V+Ti 及び V+Cr 添加合金を用いて同様の調査を行い , 炭化物の析出形態観察を通じて , 以下の知見を得た。

(1) Fe-36wt%Ni-0.2wt%C 合金に , Ti , V , Zr , Nb , Ta を添加したときの圧縮-時効硬さは , Zr 添加合金を除いて同じ 650 で時効したときに最高硬さとなり , V 添加合金が最も高い時効硬さを有していた。時効した V 添加合金には , 大きさ 3 ~ 5nm の VC が析出しており , その格子定数は 0.41nm 前後とマトリクスの格子定数 0.36nm よりやや大きい , 炭化物とマトリクスの {200} , {220} 面は互いに平行な方位を保っていた。

(2) Fe-36wt%Ni-0.2wt%C-0.8wt%V 合金 V の一部を Ti 又は Cr で置換したときの圧縮-時効硬さを測定した結果 , V の約 1/4 を Ti で置換した場合に最も高い時効硬さが得られ , Cr は V の約半分を置換しても時効硬さに変化はなかった。このような場合 , 析出炭化物も変化しており , Ti を含む (V,Ti)C や Cr を含む (V,Cr)C が生成し , これらの格子定数は VC よりも大きく , また V と Ti を複合添加した合金の炭化物は , 他よりサイズが小さく数密度が大きい傾向にあった。

(3) 熱膨張係数は , Ti , V , Zr , Nb , Ta の添加により上昇した(固溶化熱処理状態)。V 添加合金が最も熱膨張が大きく , これは , VC の溶解度積が大きいことからマトリクス中に固溶した V,C が最も多くなるためであると考えられるが , 第三章の結果から , 適切な時効処理を行った状態では , マトリクス中の V,C は炭化物 VC として排出されて熱膨張係数は固溶化熱処理状態より小さくなることが推測される。

参考文献(第四章)

- 1) K. Narita: Bulletin of Japan Inst. Met., 7(1968), 742.
- 2) V. Gerold and H. Haberkorn: Phys. Stat. Sol., 16 (1966), 675.
- 3) Chester T. Sims, Norman S. Stoloff and William C Hagel: Superalloys II, (John Wiley & Sons, Inc., NY, 1987), 66.
- 4) H. Gleiter and E. Hornbogen: Mater. Sci. Eng., 2(1967/68), 285.
- 5) K. Narita: Bulletin of Japan Inst. Met., 8(1969), 49.
- 6) K. Nakama, K. Sugita and Y. Shirai: Metallography, Microstructure, and Analysis, 2(2013), 383.
- 7) K. Nakama, S. Tatsutani¹, K. Sugita and Y. Shirai: J. Japan. Inst. Metals, 78(2014), 37.
- 8) M. Tsuda: Tetsu-to-Hagané, 80(1994), 944.
- 9) T. Kanamaru and S. Hirotsu: Nisshin Steel Tech. Rep., 33(1975), 18.

第五章 インバー合金の高強度化の指針

5.1 緒言

第二章において、Fe-36wt%Ni 合金の高強度化には、V を添加して合金炭化物を利用する方法が有効であることが分かった。更に、低熱膨張を得るためには、熱膨張を増大させる作用のある固溶C,Vを炭化物として析出させマトリクスから排出する適切な時効処理を施すことで実現できることも明らかとなった。高強度化に関しては、析出させる炭化物の種類や量等を適切に選定することも重要であり、第四章においては、V以外の炭化物生成元素を検討した。その結果、Fe-36wt%Ni-0.2wt%C 合金の高強度化には、Vを主成分としてその一部をTiで代替するようにV+Ti複合添加することが有効であり、また、Vの一部をCrで代替しても時効硬さに影響がないことが分かった。

一方、産業上の利用からは、低熱膨張合金に対して、更なる高強度化の要請と、高価なレアメタルを節減して省資源化及び低コスト化を求める動きがある。Fe-Ni系低熱膨張合金の高強度化は従来より取り組まれており¹⁻¹⁰⁾、一部は工業製品として商品化されている。低熱膨張+高強度のような素材の所謂「高機能化」は、市場からの要求特性の高度化と並行して進行してきたが、昨今ではこれに加え、省資源化も求められるようになってきている。これには、高価な原料の使用を削減して低コスト化を図るのみならず、世界的な経済活動の拡大で顕在化するようになってきた偏在資源の調達リスクを抑える目的もある。例えば、第二章以降で合金元素として利用してきたVは、産出国に限られ、上位二カ国で全世界産出量の約7割を占めるレアメタルの一種であり、Niは産出国こそ分散しているものの需給のバランスにより原料価格の乱高下が激しい元素であることから、これらの元素を低減して省資源化を図ることには産業上意義がある。

本章では、このような背景の下、前章までの知見を用い、V添加量を低減してより安価な或いは効果的な合金元素で置き換えることで、高強度化とV節減、及び低熱膨張維持の鼎立ができないか検討を行った。第四章は、添加元素を変化させた1kgの小

インゴットを用いて有望成分系の見当をつけるスクリーニング試験の位置付けだったが、本章の目的は、有望と考えられる成分の合金を 50kg インゴットで溶製し、実際の加工工程により近い方法で試作したものを供試材として、詳細な調査を行い合金設計の妥当性を確認することである。加えて、前述のように省資源化と低コスト化の観点からすると、Ni 添加量を低減できればインパクトが大きい。Fe-Ni 系インバー合金の熱膨張特性に関しては Ni 量が極めて重要な影響を及ぼすことが知られている¹¹⁾が、その一方で、熱膨張係数は冷間での引抜や圧延により小さくなる¹²⁻¹⁶⁾ ことも報告されており、部品成形時に冷間加工を行うことを前提とした用途においては、Ni 量減少による熱膨張係数上昇を冷間加工による低下で相殺できるかどうか興味がある。Fe-36wt%Ni よりも Ni 濃度が低い Fe-Ni 合金の熱膨張特性に及ぼす冷間加工の影響を比較した例は見当たらず、本章では、Fe-36wt%Ni ベースの合金に加えて、Fe-32wt%Ni ベースの合金も用いて調査を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

Table 5.1 に示す 3 種類の化学成分の 50kg インゴットを真空誘導炉にて溶製した。36Ni-V は、第二章の Invar-V と同じものであり、Fe-36wt%Ni-0.2wt%C に V を約 0.8wt% 添加したものである(本章の他の供試合金と区別がつきやすいように合金名を変えてある)。36Ni-VTiCr は、第四章の結果を踏まえ、高強度化の観点から原子比で V:Ti が 3:1 になるようにし、且つ、V 節減の観点から V の半分を Cr で置き換えたものである。加えて、更なる高強度化を狙い、析出炭化物量を増やすために、C 量を約 0.3% に増加させている。32Ni-VTiCr は、Ni 量以外の成分は 36Ni-VTiCr とほぼ同量とし、Ni 量のみ 36wt% から 32wt% まで低減したものである。供試材調整方法は、2.2.1 項とほぼ同じであるが、36Ni-VTiCr と 32Ni-VTiCr では、高 C 化に対応して、固溶化熱処理条件を 36Ni-V と同じ 1100 °C-30min 保持後水冷で行った他、1200 °C-30min 保持後水冷としたものも追加した。固溶化熱処理後の冷間引拔は、直径 38mm から直径 27mm に減面率 50% で加工した 1 条件のみとした。引拔材に、200 ~ 700 °C にて 2h 保持後水冷の時効処理を行い、固溶化熱処理まま及び引拔ままのものと併せて供試材として下記実験に供した。

Table 5.1 Chemical composition of investigated alloys, in wt %.

Alloy	Fe	C	Si	Mn	Ni	V	Ti	Cr	Ra
36Ni-V	Bal.	0.212	0.20	0.19	35.95	0.85	<0.01	<0.01	0.95
36Ni-VTiCr	Bal.	0.293	0.22	0.21	35.53	0.59	0.19	0.56	1.07
32Ni-VTiCr	Bal.	0.312	0.20	0.21	31.97	0.57	0.20	0.58	1.02

Ra: Atomic ratio of V+Ti+Cr to C, $(\text{at}\%V + \text{at}\%Ti + \text{at}\%Cr) / \text{at}\%C$.

5 . 2 . 2 機械的性質

ビッカース硬さ測定及び引張試験を 2 . 2 . 2 項と同様の手順で行った。

5 . 2 . 3 熱膨張特性

熱膨張測定を 2 . 2 . 3 項と同様の手順で行った。

5 . 2 . 4 磁気特性

自発磁化測定を 2 . 2 . 4 項と同様の手順で行った。

5 . 2 . 5 陽電子寿命

陽電子寿命測定を 3 . 2 . 2 項と同様の手順で行った。

5 . 2 . 6 組織観察

組織観察には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡を用いた。光学顕微鏡の観察方法は 3 . 2 . 3 項と同様であり、走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡観察方法は 4 . 2 . 4 項と同様の手順で行った。

5.3 結果および考察

5.3.1 機械的性質に及ぼす引抜-時効処理, V, Ti, Cr 複合添加及びC増加の影響

Figure 5.1¹⁷⁾に, 36Ni-Vと 36Ni-VTiCrの固溶化熱処理, 50%引抜, 引抜-時効状態の硬さ変化を示す。36Ni-VTiCrについては, 1100 と 1200 の2温度の固溶化熱処理状態を出発材とした。その結果, いずれの合金も 650 に時効硬さピークがあり, 1200 固溶化熱処理スタートの 36Ni-VTiCrで最高硬さが得られた。Figure 5.2 に, 1200 固溶化熱処理スタートの 36Ni-VTiCrの機械的性質を 36Ni-Vと比較して示す。650 時効状態では, 36Ni-VTiCrは 36Ni-Vよりも約 70MPa高い引張強さとなった。この結果より, V量を低減しても, TiとCrの添加及びC量の増加並びに固溶化熱処理温度の上昇により, 更に高い強度が得られることが分かった。但し, 後述のように, 36Ni-VTiCrにはV, Tiからなる未固溶炭化物が多く残存する成分系となっていることから, 合金成分にはまだ改良の余地はある。

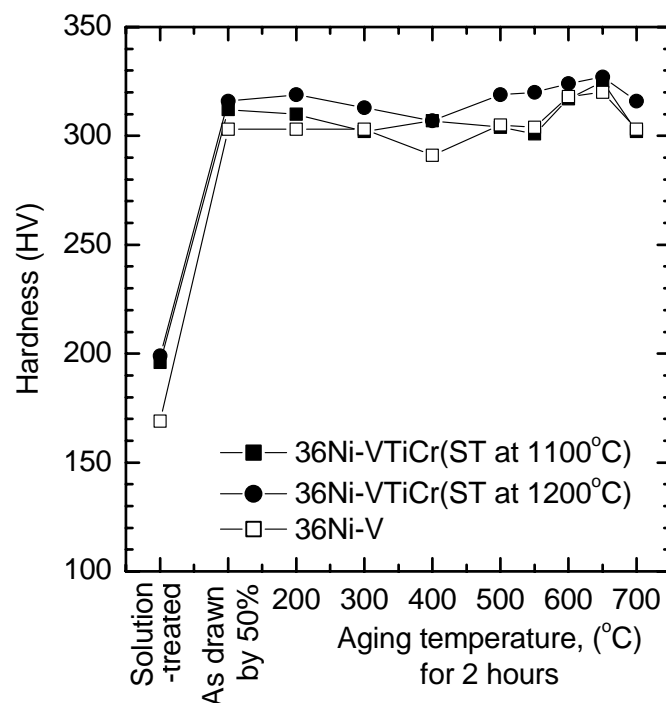


Figure 5.1 Hardness of investigated alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions¹⁷⁾.

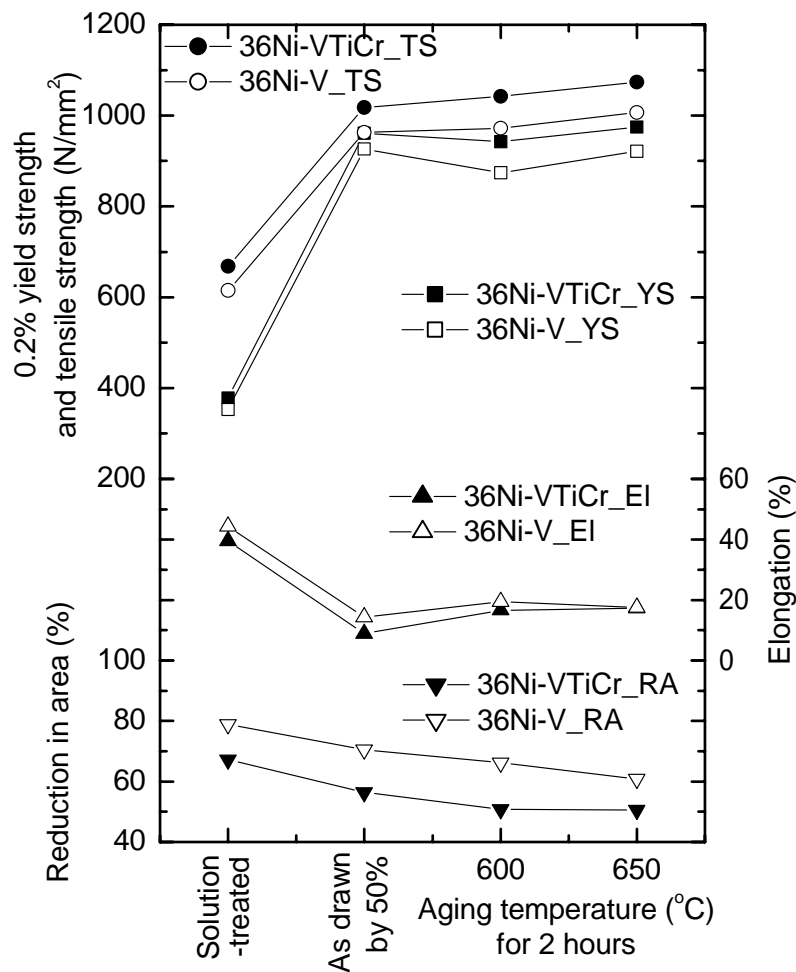


Figure 5.2 Mechanical properties of investigated alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions.

5.3.2 熱膨張特性に及ぼす引抜-時効処理及びNi低減の影響

Figure 5.3¹⁷⁾に、36Ni-V、36Ni-VTiCr及び32Ni-VTiCrの50～150の平均熱膨張係数₅₀₋₁₅₀を示す。Fe-36%Ni合金においては、50～150の温度範囲はいわゆるインバー領域であり、一定の低熱膨張係数を示すのが普通であるが、Ni量が32%と少ない32Ni-VTiCrの₅₀₋₁₅₀は他の合金と比べて著しく大きい値となった。32Ni-VTiCrは、引抜加工をすると他と同様に₅₀₋₁₅₀は低下するものの低下幅は軽微であり、650時

効処理をすれば更に低下するが、Fe-36%Ni インバー合金と比べればその値は大きい。従って、低熱膨張が求められるFe-Ni合金においては、たとえ引拔等の冷間加工を前提とする場合であっても、これによる熱膨張係数低下への影響は限定的であり、Ni量の影響の方が強く現れることが分かった。また、36Ni-VTiCrと36Ni-Vの⁵⁰⁻¹⁵⁰を比べると、650 時効状態では差が縮まるが、全体的に36Ni-VTiCrの方がやや高くなっていた。

Figure 5.4(a) ¹⁷⁾に、36Ni-V、36Ni-VTiCr及び32Ni-VTiCrの固溶化熱処理状態における自発磁化の温度依存性を示す。36Ni-Vと36Ni-VTiCrに比べNi量が少ない32Ni-VTiCrでは、磁化の強さが小さく、100 で約6割程度しかない。また、磁気変態温度 T_c も低かった。Figure 5.4(b) ¹⁷⁾に示すように、自発磁化は引拔すると更に低下し、650 時効すると上昇する変化はあるものの、32Ni-VTiCrは、36Ni-Vや36Ni-VTiCrと比較して群を抜いて小さい結果となった。

本来、インバー効果は、格子振動に起因する膨張を自発体積磁気ひずみの消失による収縮が打ち消すために生じるものであるが、32Ni-VTiCrでは膨張を相殺できるほど自発体積磁気ひずみが大きくなかったことが、著しい高熱膨張の理由だと推測される。また、引拔加工と熱膨張及び自発磁化の関連からみると、32Ni-VTiCrの自発磁化は、引拔をすると更に小さくなったが、熱膨張係数も小さくなっており、この事実は、引拔等の冷間加工で熱膨張係数が小さくなる現象が、Fe-Ni合金の自発磁化が高められることによるものではなく、別に原因があることを示唆している。結果として、Ni量低減による自発磁化の減少を冷間加工で補償できない以上、低熱膨張が求められる用途に向けた材料としては、Ni節減に自ずと限界があるということが分かった。

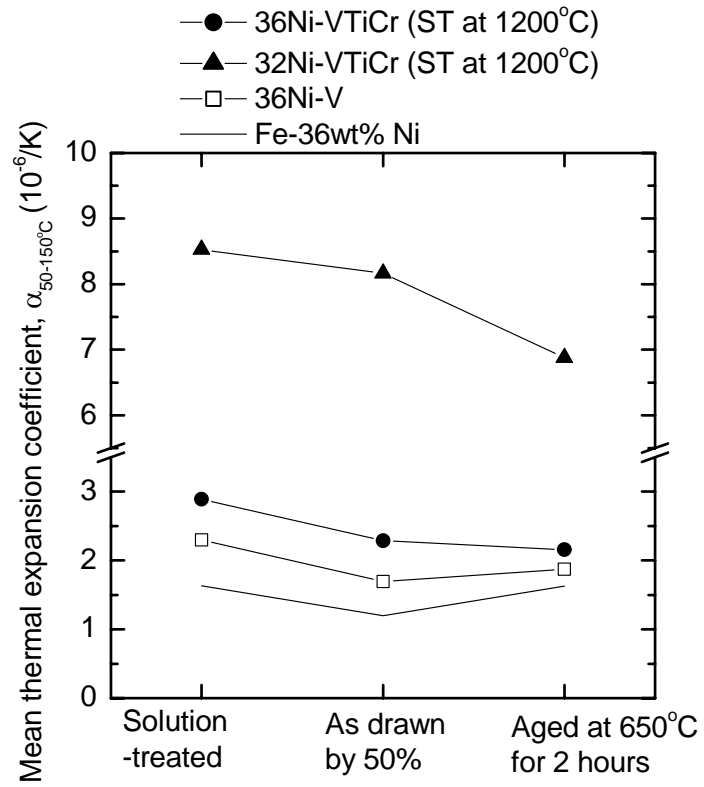


Figure 5.3 Mean thermal expansion coefficient between 50 and 150 °C of investigated alloys in solution-treated, cold-drawn and 650°C aged conditions

17)

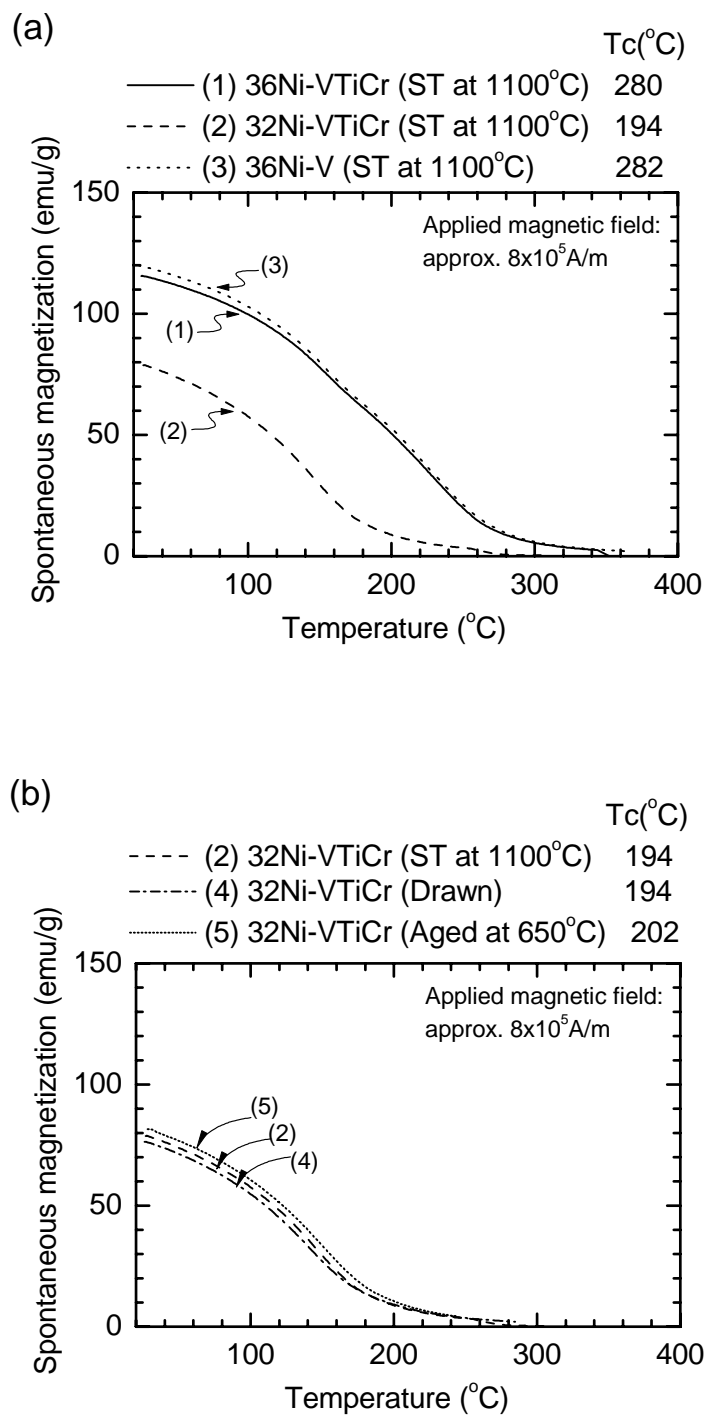


Figure 5.4 Spontaneous magnetization of investigated alloys in solution-treated condition (a) and spontaneous magnetization of 32Ni-VTiCr in solution-treated, cold-drawn and 650 $^{\circ}\text{C}$ aged conditions (b) ¹⁷⁾.

5.3.3 炭化物形態に及ぼす引抜-時効処理及びV, Ti, Cr 複合添加の影響

Figure 5.5¹⁷⁾に、36Ni-Vと 36Ni-VTiCrの固溶化熱処理、引抜、引抜-時効状態の平均陽電子寿命を示す。いずれの合金も固溶化熱処理状態では約 110psの寿命であり、引抜すると 160ps前後に上昇し、400℃まで時効温度が高くなるのに伴って緩やかに低下、500～550℃時効で急激に低下して 550℃以上の時効で 120ps前後になった。全体的に、36Ni-VTiCrの方がやや短めの平均寿命値を示しており、これは後述するように、36Ni-VTiCrでは未固溶の炭化物が多く、炭化物とマトリクスとの界面で消滅した短寿命成分が含まれているためと考えられる。平均寿命値には時効温度によってVarianceが1を大きく超えるものがあり、陽電子が複数の欠陥にトラップされている可能性があるため、これらを分離するために二成分解析を行い、欠陥成分の寿命値を表したのがFigure 5.6¹⁷⁾である。引抜材と 300℃以下の時効材では、ほぼ 100%の陽電子が欠陥で消滅しており、欠陥寿命値は時効温度上昇に伴い緩やかに低下した。時効温度が 400℃以上になると、36Ni-Vと 36Ni-VTiCrとで幾分異なる挙動を示し、36Ni-Vの欠陥寿命値は 300～500℃時効で変わらないのに対して、36Ni-VTiCrではこの間低下し続け、500℃時効材の欠陥寿命値は、36Ni-Vで 150ps、36Ni-VTiCrで 136psと大きな差が生じた。時効温度 550℃以上になると、欠陥での消滅割合が再び増え始め、欠陥寿命値は 130～140psとなった。

Figure 5.7 に、36Ni-V と 36Ni-VTiCr の固溶化熱処理及び時効状態の光学顕微鏡写真と SEM 写真を示す。36Ni-VTiCr には、固溶化熱処理状態においても未固溶炭化物がほぼ全面に渡って存在していた。500, 650℃時効状態でもその様子は変わらず、36Ni-V と比べて未固溶炭化物数は非常に多かった。引抜-時効状態における 36Ni-VTiCr の平均陽電子寿命が 36Ni-V より短かったのは、このような未固溶炭化物が多数残存していたためであると推測される。500℃時効状態では、36Ni-VTiCr の陽電子欠陥寿命の低下が著しかったが、SEM で分かる範囲では析出物を含めたミクロ組織に変化は認められず、最高硬さとなった 650℃時効状態でも同様に差異は見られなかった。

そこで、TEM を用いてより詳細に組織変化を観察した。Figure 5.8 は、500℃時効

材と 650 時効材から抽出レプリカ試料を作製し，TEM で観察した明視野像，電子線回折パターン，及び析出物 EDS 分析結果である。500 時効材を比較すると，36Ni-V には数百 nm の未固溶炭化物以外の析出物は認められなかったのに対し，36Ni-VTiCr には 1～5nm の析出物が見られた。析出物同定のため EDS 分析を試みたものの，析出量が少なかったため十分な特性 X 線が得られず組成は不明だったが，これら析出物を含む領域から得られた電子線回折パターンより，格子定数 0.409nm の面心立方構造であることが分かった。構造と格子定数が類似していることから，これらの析出物は VC 主体の炭化物と推定される。このように，36Ni-VTiCr では，36Ni-V より低温側で炭化物の析出が開始しており，この差が陽電子寿命の低下にも現れていると考えられる。650 時効材を比較した場合，36Ni-V と 36Ni-VTiCr のいずれにも，未固溶炭化物の他に，5nm 程度の析出物が多数見られた。Table 5.2 に，これらの析出物の同定及び分布状態の測定を行った結果をまとめる。36Ni-V の析出物は格子定数 0.421nm，36Ni-VTiCr の析出物は格子定数 0.419nm であり，いずれも VC 主体の炭化物だった。

Figure 5.9 は，未固溶炭化物をTEM観察した結果である。36Ni-Vには，格子定数 0.414nmのVCが生成しており，36Ni-VTiCrには，格子定数 0.427nmで，EDS分析によると組成比が $V_{0.69}Ti_{0.31}C$ の複合炭化物が生成していた。

第四章において，V と Ti を複合添加した場合に，V と Ti からなる炭化物(V,Ti)C が時効析出し，V 添加量が少ないにもかかわらず高い時効硬さが得られていた。(V,Ti)C は，V 単独添加合金に析出した VC と比較してサイズが小さく数密度が高いという違いがあり，これが析出硬化により大きく寄与していた可能性があった。本章の 36Ni-VTiCr では，析出炭化物は VC で Ti を殆ど含んでおらずサイズも 36Ni-V の析出炭化物と大差なかった。これは 36Ni-VTiCr の C 量に対する Ti 量が少なかったこと，C 量が多いため一次炭化物に消費された Ti 量が多かったことによるものと推測される。

Table 5.2 Precipitated carbides in 36Ni-V and 36Ni-VTiCr in 50% drawn and 650°C aged condition.

Alloy	Structure	Lattice constant (nm)	Composition	Size (nm ²)	Number concentration (x10 ³ /μm ²)
36Ni-VTiCr	f.c.c.	0.419	VC	13	14.3
36Ni-V	f.c.c.	0.421	VC	12	14.8

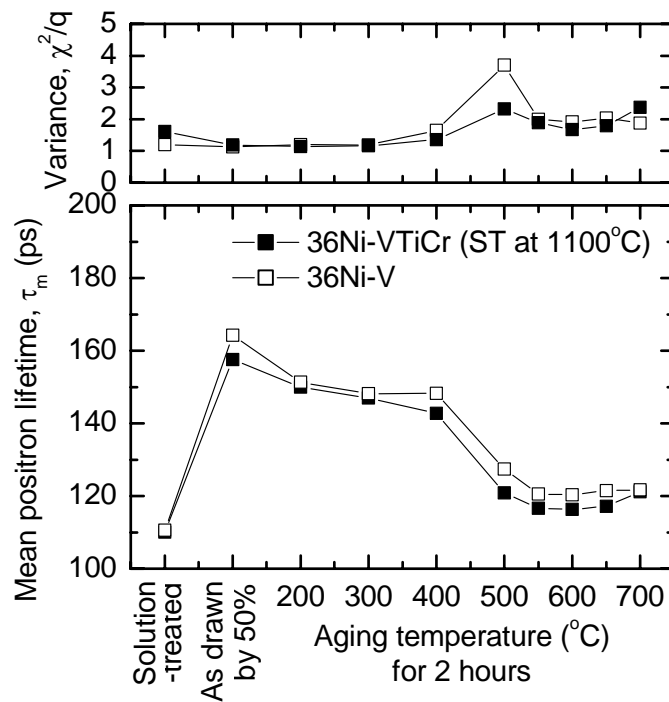


Figure 5.5 Mean positron lifetime of investigated alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ¹⁷⁾.

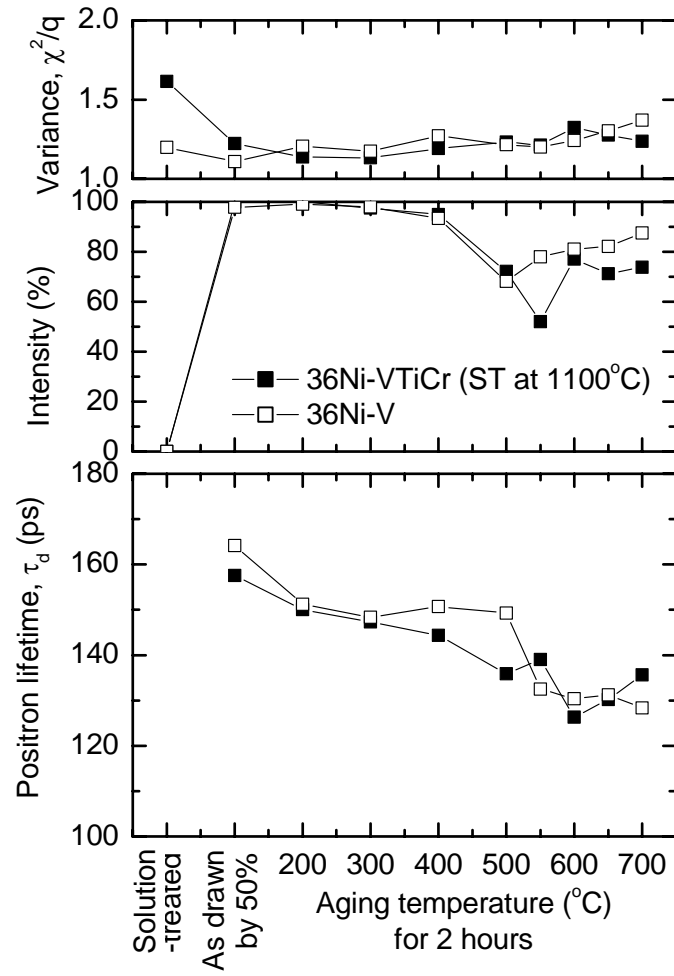


Figure 5.6 Lifetime of positron annihilated at defects of Invar alloys in solution-treated, cold-drawn and aged conditions ¹⁷⁾.

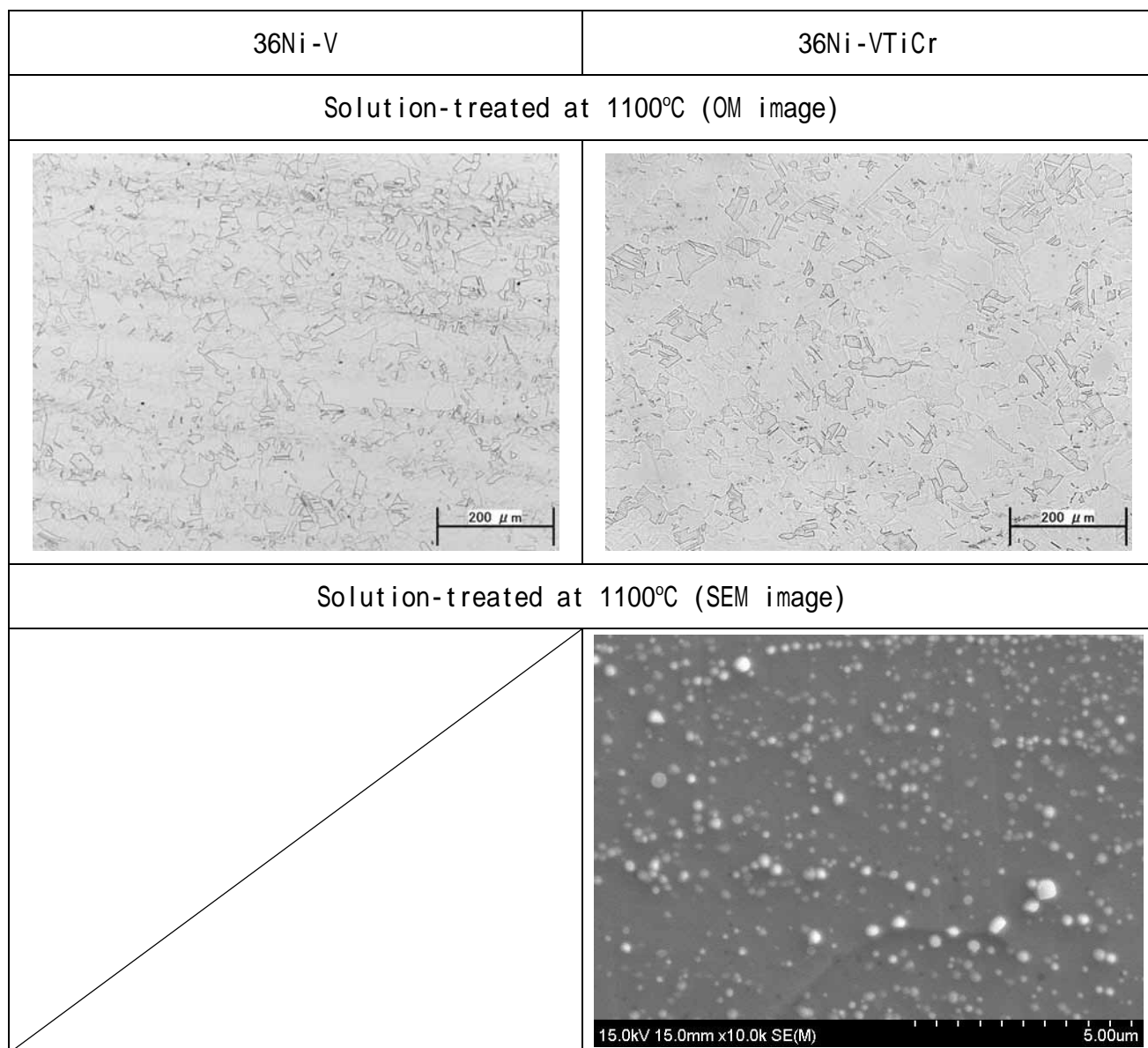


Figure 5.7 Optical micrographs and SEM images of investigated alloys in 1100°C solution-treated, 500°C aged and 650°C aged conditions.

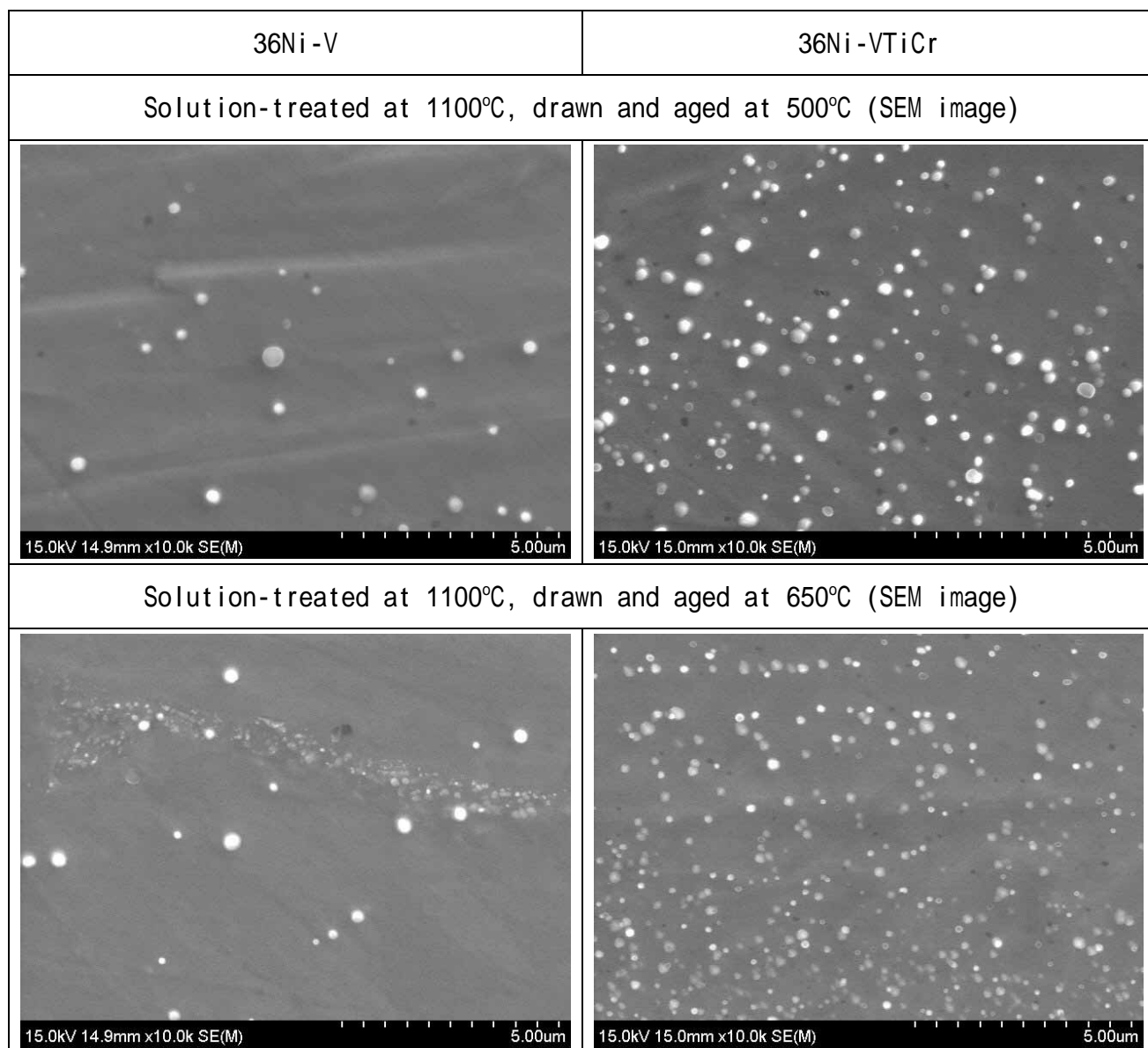


Figure 5.7 Optical micrographs and SEM images of investigated alloys in 1100°C solution-treated, 500°C aged and 650°C aged conditions. (continued)

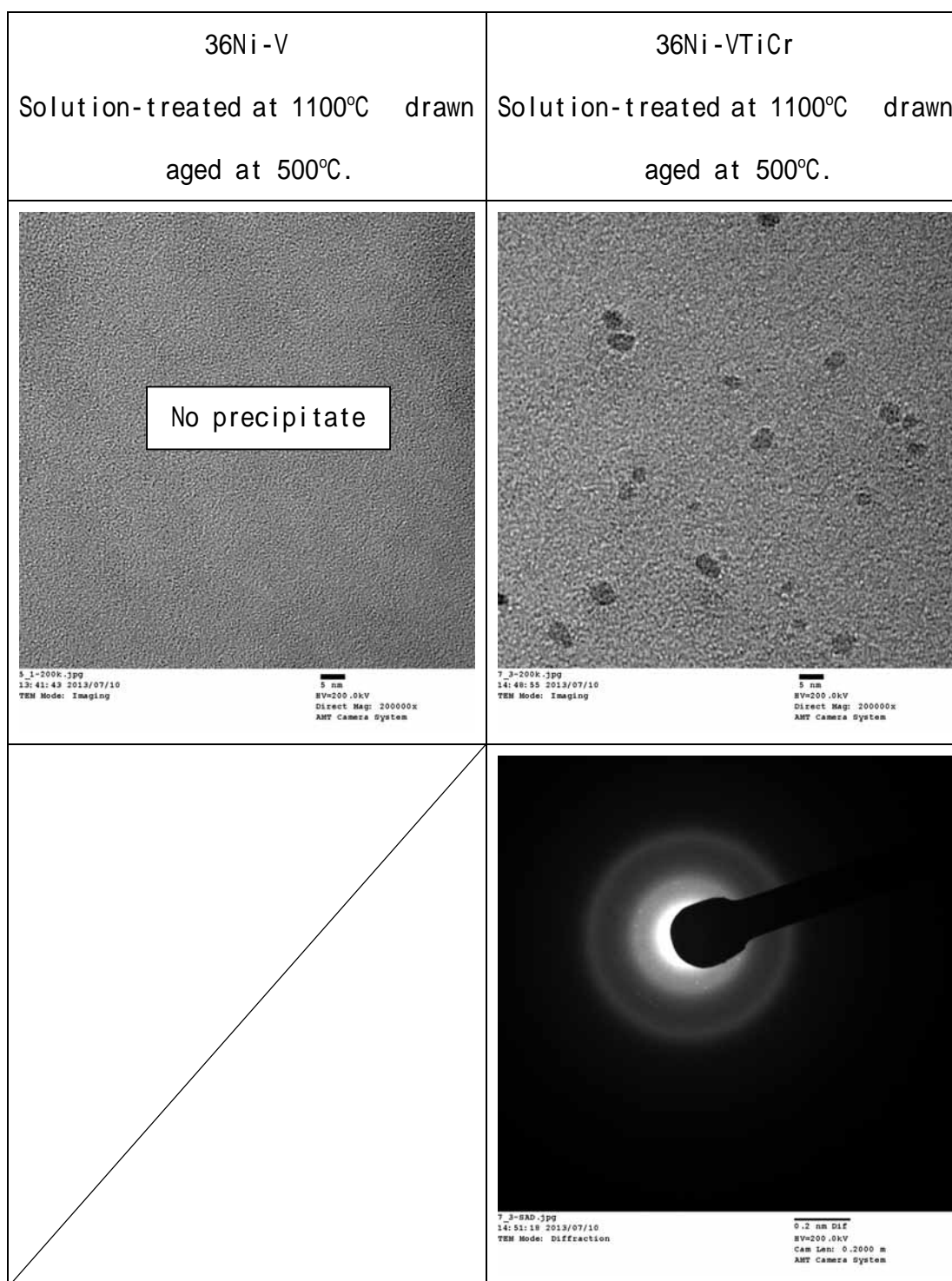


Figure 5.8 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of investigated alloys in 500°C and 650°C aged conditions (TEM, extracted replica specimen).

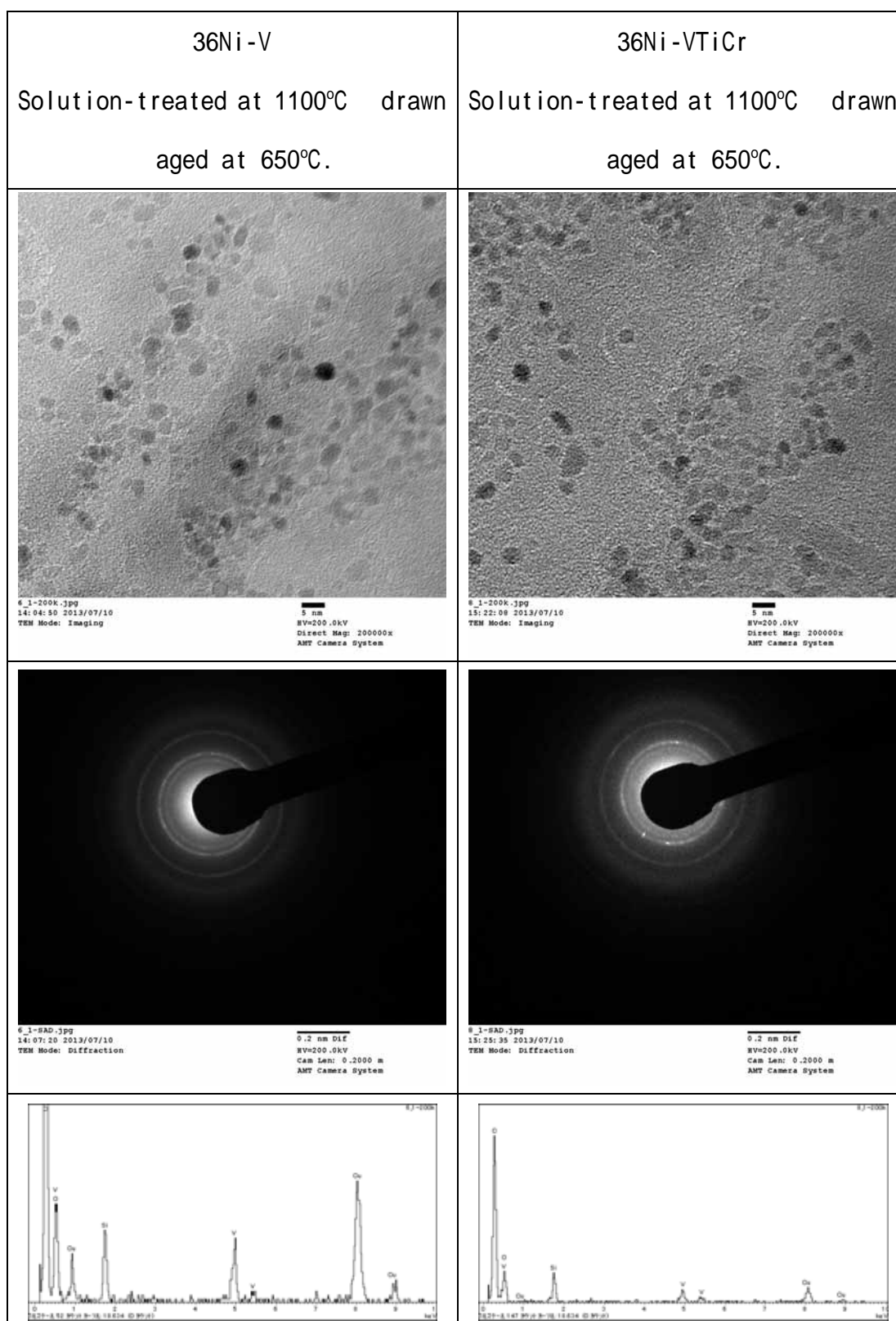


Figure 5.8 Carbide morphology, electron diffraction patterns and EDS spectra of investigated alloys in 500°C and 650°C aged conditions (TEM, extracted replica specimen). (continued)

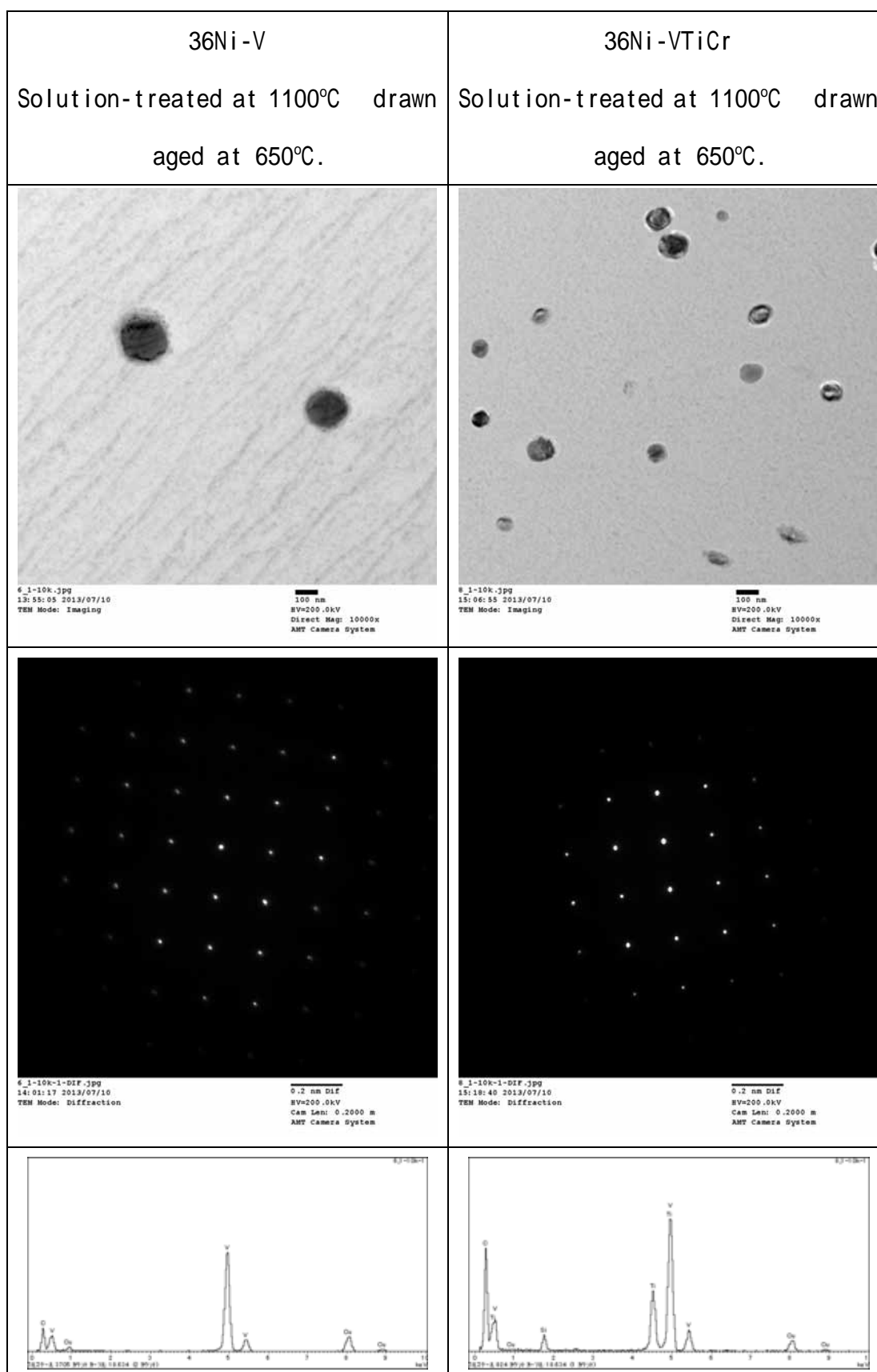


Figure 5.9 Undissolved carbide observed in 650°C aged condition. (TEM, extracted replica specimen).

5 . 4 結言

第二章で得られた V, C 添加 Fe-36wt%Ni 系高強度低熱膨張合金に対し, 更なる高強度化と省資源化を目的として, 第四章の結果を用いて V の一部を Ti 又は Cr で代替することを検討した。また, 同じく省資源化のため Ni 量節減についても検討を行い, 以下の結果を得た。

(1) Fe-0.2wt%C-36wt%Ni-0.8wt%V 合金(36Ni-V)より V を低減しつつ, Ti, Cr を複合添加し, 更に C 量を増加させた Fe-0.3wt%C-36wt%Ni-0.6wt%V-0.2wt%Ti-0.6wt%Cr 合金(36Ni-VTiCr)は, 50%引抜-650 時効状態で約 70MPa 高い引張強さを有していた。

(2) 上記 36Ni-VTiCr を時効すると 36Ni-V より低温で析出が始まり, 最高硬さが得られた 650 時効状態の析出物は, 36Ni-VTiCr も 36Ni-V と同様に VC 主体の炭化物であり, サイズにも差はなかったが, 未固溶分を含め炭化物量が多いことが高強度化に寄与していたと考えられる。

(3) Ni 量を 36wt%から 32wt%に低減した 32Ni-VTiCr では, 36Ni-VTiCr より熱膨張係数が著しく高く, 引抜加工するとやや低下はするものの Fe-36wt%Ni 合金より遥かに高い値となった。Ni 量低減により自発磁化が小さくなり, 引抜をしても更に小さくなるだけであることから, Ni 量低減による高熱膨張化は引抜加工で補償できないことが分かった。

(4) 以上の結果より, Fe-36wt%Ni 合金に V, Ti, Cr, C を適切な量添加することで, V 使用量を節減しつつ高強度化を図ることができることが分かった。但し, 今回の 36Ni-VTiCr では析出炭化物組成及びサイズに 36Ni-V と大差が見られず, 第四章で得られたように, 炭化物形態及び分布を変化させて高強度を得るためには, V, Ti, Cr, C 添加量の最適化を図る必要がある。

参考文献(第五章)

- 1) M. Yokota, N. Ogasa, T. Kondo and K. Sato: Bull. Jpn. Inst. Met., 21(1982)4, 260.
- 2) S. Yahagi and K. Kusaka: Denki Seiko, 53(1982)2, 122.
- 3) S. Sasaki, T. Takebe, K. Miyazaki, M. Yokota, K. Sato, S. Yoshida and I. Matsubara: Sumitomo Electric, 125(1984), 54.
- 4) K. Hamada, Y. Yamaoka, H. Tsubono and Y. Kawabata: Wire J. Int., 4(1988), 84.
- 5) K. Wang, T. Touge and M. Tsuda: CAMP-ISIJ, 6(1993), 731.
- 6) T. Nagashio and S. Nakamura: Hitachi Metals Technical Review, 11(1995), 57.
- 7) A. A. Gulyaev and E. L. Svistunova: Scripta Metallurgica, 33(1995), 1497.
- 8) M. Tsuda and K. Wang: Tetsu-to-Hagané, 82(1996), 701.
- 9) K. Sato, T. Ohno, Y. Masugata, N. Shimada and H. Shiga: Hitachi Metals Technical Review, 12(1996), 49.
- 10) K. Nakama, T. Kariya, T. Isomoto, M. Sanai and T. Nishikawa: Materia Jpn., 49(2010), 69.
- 11) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, (Maruzen, Tokyo, 1978), 3.
- 12) K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue and Y. Shirai: Tetsu-to Hagane, 99(2013), 380.
- 13) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, (Maruzen, Tokyo, 1978), 474.
- 14) H. Kagawa: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A 51(1985), 757.
- 15) M. Kishida, S. Sawaya and Y. Saito: Netsu Shori 34(1994), 287.
- 16) M. Kishida and S. Sawaya: Netsu Shori 34(1994), 326.

17) K. Nakama, S. Tatsutani¹, K. Sugita and Y. Shirai: J. Japan. Inst. Metals, 78(2014), 37.

第六章 総括

本研究では、架空送電線芯線への適用を想定した高強度インバー合金を開発することを目的として、炭化物による析出強化を狙い合金組成と加工-熱処理条件を変化させた Fe-Ni 系インバー合金を用いて、強度、熱膨張その他特性の調査を行った。その結果、以下の知見が得られ、高強度インバー合金の合金設計に関して指針に結びつけることができた。

(1) Fe-36wt%Ni 系インバー合金に C と V を添加し、固溶化熱処理-引抜-時効処理をすると、C, V 無添加合金と比較して高い強度が得られた。C や V を添加した場合、固溶化状態の熱膨張係数は上昇するが、時効処理により VC が炭化物として析出すると、熱膨張係数は固溶化状態以下に低下した。C のみを添加した場合は、C の固溶強化作用のみで固溶化状態と引抜状態の強度は上昇したが、500 以上の時効処理ではグラファイトが析出して強度は低下した。

(2) 合金炭化物による析出強化の利用は Fe-36wt%Ni インバー合金の高強度化に有効であり、種々炭化物の効果を比較した結果、V が最も有効で、且つ、V と Ti を同時に添加した場合、(V, Ti)C の複合炭化物が微細に析出することで最も高い硬さが得られた。V, Ti を同時添加すると、より低温で炭化物の析出が開始し、このことが微細分散化に影響していると考えられた。また、V の一部を Cr で代替すると(V, Cr)C が生成して、V 添加合金と同等の時効硬さとなった。

(3) 固溶化熱処理後に引抜加工を行った C, V 添加 Fe-36wt%Ni 合金の組織に及ぼす時効温度の影響は、陽電子寿命や TEM 観察等に基づき以下のようにまとめられる。即ち、引抜後は転位と原子空孔の格子欠陥が導入されるが、時効温度の上昇に伴い空孔は減少し 300 以下までに消滅した。転位は 500 以上で回復が始まり、550 以上になる

と VC の析出が開始し 700 ℃ に至るまで VC 析出量は増加した。

(4) Fe-36wt%Ni 合金の熱膨張に関して見られた幾つかの興味深い現象について原因を推測した。一つ目の引抜加工で熱膨張が低下する現象については、引抜で導入された空孔性欠陥、及び C を含有する合金の場合は転位と C からなる欠陥が原因と推測された。二つ目の 500 ℃ 時効で熱膨張係数が異常に上昇する現象に関しては、Fe, Ni 原子の拡散開始に伴い濃度の微視的なゆらぎが生じて Fe-Ni 原子対が増加したことによるものと推察された。最後に、いわゆるインバー組成から外れる Fe-32wt%Ni 合金について、引抜加工を行い熱膨張測定したところ、熱膨張係数は低下したが低下量は僅かであり、Fe-36wt%Ni 合金より遥かに高い値となった。

(5) 上記の結果を基に、Fe-36wt%Ni 合金に C, V, Ti, Cr を添加した合金を試作したところ、(1)の C, V 添加合金よりも高い時効強度が得られた。これには炭化物量の増加が作用していると考えられるが、(2)で見られたような時効で析出した炭化物の複合化や微細化は生じていなかった。本合金は、合金成分バランスに問題があり改良の余地があるものの、Fe-Ni 系インバー合金の高強度化の目的に関しては一定の効果はあり、今後の合金設計の指針になるものといえる。

参考論文

本論文は、主として以下に示す論文をまとめたものである。

[1] K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue and Y. Shirai: Tetsu-to-Hagane, 99(2013), 380-389.

“Lattice Defects of Cold-drawn and Aged Fe-36wt%Ni Alloys and Effects of Additions of C and V on Hardness and Thermal Expansion ”

[2] K. Nakama, S. Tatsutani¹, K. Sugita and Y. Shirai: J. Japan. Inst. Metals, 77(2013), 537-542.

“Effects of Cold-Drawing and Annealing Condition on Thermal Expansion of Fe-36wt%Ni Alloy ”

[3] K. Nakama, K. Sugita and Y. Shirai: Metallography, Microstructure, and Analysis, 2(2013), 383-387.

“Effect of MC Type Carbides on Age Hardness and Thermal Expansion of Fe-36wt%Ni-0.2wt%C Alloy ”

[4] K. Nakama, S. Tatsutani¹, K. Sugita and Y. Shirai: J. Japan. Inst. Metals, 78(2014), 37-44.

“Strengthening of Fe-36mass%Ni Low Thermal Expansion Alloy by Additions of C, V, Ti and Cr and Effect of Reducing Ni on Thermal Expansion ”

謝辞

本研究を進めるのに際し、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科教授 白井泰治先生に、まず一番に感謝の意を表し、ここに心よりお礼申し上げます。並びに、本研究で大きな位置を占める陽電子消滅実験を執り行い、データ解析及びその解釈について貴重なご助言やご提案を賜りました同研究科講師 井上耕治先生(現東北大学金属材料研究所)と、同大学工学部助教 杉田一樹先生に、心より感謝いたします。実際に陽電子消滅実験を実施いただきました同大学大学院工学研究科の古谷真一氏と、同大学工学部物理工学科の龍谿翔氏、吉田雅也氏に、深く感謝いたします。また、普段は大学から離れて勤務している筆者に対して、事務諸般を通じて円滑な学生生活を実現いただきました秘書の筈井美妃女史に深く感謝の意を表します。

二十年弱の会社生活を送っていた最中に、社会人ドクターとして新たに研究に打ち込めるというのは、筆者にとって誠に得がたい経験でした。このような留学の機会を与えていただきました山陽特殊製鋼株式会社 磯本辰郎常務、技術企画管理部 柳本勝取締役部長、研究・開発センター 春名靖志センター長に、心より感謝の意を表します。また、本研究において実験作業を遂行いただきました同社研究・開発センターの研究業務課の皆様、深く感謝申し上げます。そして、同センター高合金鋼グループの皆様には、業務の上でご迷惑をおかけしたことをお詫びすると共に、色々のご協力いただきましたことに感謝の意を表します。

最後に、博士課程と会社業務を兼務する生活の中で生じかねない公私欠陥を除去回復し、いつも変わらぬ元気を与えてくれた妻と娘に感謝します。